

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GEANI MARIA UCOSKI ALBERTI

IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SÍLICA E EM MAGNETITA
REVESTIDA COM SÍLICA. INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

CURITIBA

2014

GEANI MARIA UCOSKI ALBERTI

IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SÍLICA E EM MAGNETITA
REVESTIDA COM SÍLICA. INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA EM
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós- Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná para obtenção do grau de Doutor em Química - Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Souza Nunes

CURITIBA

2014

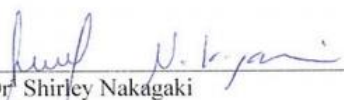
TERMO DE APROVAÇÃO

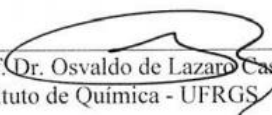
IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SILICA E EM MAGNETITA REVESTIDA
COM SÍLICA. INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA EM REAÇÕES DE
OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS ORGÂNICOS

por

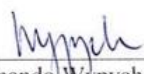
GEANI MARIA UCOSKI ALBERTI

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:


Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki
Orientadora
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior
Instituto de Química - UFRGS


Prof. Dr. Júlio Santos Rebouças
Dep. de Química – UFPB


Prof. Dr. Fernando Wypych
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 21 de fevereiro de 2014.

Dedico este trabalho

A meu grande amor Christian pelo apoio incondicional, por estar sempre presente em todos os momentos, tornando meus dias mais felizes.

A meu pai Lúcio, minha mãe Matilde, minhas irmãs Ivani, Lillyan e Luanna, e meus sobrinhos Luiza e Gabriel por todo amor e por fazerem esse título ter sentido.

In memoriam de meu querido irmão Jean que me motiva a seguir em frente por sempre ter demonstrado sentir orgulho da minha escolha.

Agradecimentos

À Deus por permitir que eu chegasse até aqui, por me amparar durante os obstáculos enfrentados me dando forças para levantar a cabeça e seguir em frente com muita fé e determinação.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Shirley Nakagaki pela oportunidade e confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste trabalho, por ser um grande exemplo profissional e pessoal, estando sempre presente e disposta a ajudar, por contribuir de forma grandiosa na ampliação dos meus conhecimentos e crescimento pessoal.

Ao professor Dr. Fabio Souza Nunes pela co-orientação, pela sua disposição em ajudar, pelas ótimas contribuições e sugestões para o desenvolvimento deste trabalho, pela grande contribuição especialmente nas análises de voltametria cíclica e espectroeletroquímica na região do UV-Vis.

Aos profs. Drs. Giovana Gioppo Nunes, Marcio Peres de Araujo e Marcio Fernando Bergamini pelas ótimas contribuições apresentadas no exame de qualificação.

Aos profs. Osvaldo de Lazaro Casagrande Jr. (UFRGS), Júlio Santos Rebouças (UFPB), Fernando Wypych (UFPR) e Márcio Fernando Bergamini (UFPR) por terem aceitado participar da banca de defesa desta tese e pelas ótimas sugestões.

Às prof^a. Dr^a. Ynara Marina Idemori (UFMG) e Giovana Gioppo Nunes (UFPR) por terem aceitado participar como suplente da defesa desta tese.

À Prof^a. Dr^a. Kátia Jorge Ciuffi (UNIFRAN) e o grupo de pesquisa sol-gel pelo acolhimento durante uma semana e toda ajuda na obtenção dos sólidos sol-gel não hidrolítico.

À Prof^a. Dr^a. Jaqueline Aparecida Marques (UEPG) por ter gentilmente cedido a porfirina base livre **H₂P4** e metaloporfirinas **MnP4** e **FeP4**.

Ao Prof. Dr. Gilson de Freitas Silva e a Prof^a. Dr^a. Ynara Marina Idemori (UFMG) por terem gentilmente cedido as metaloporfirinas **MnP3** e **MnP5**.

À Kelly Castro por estar sempre disposta a ajudar e em especial pela amizade.

Ao Guilherme Sippel Machado pela amizade, disposição em ajudar sempre que necessário.

Ao Danilo Stinghen, ao Gabriel Kaetan Baio Ferreira e ao Júlio Cesar da Rocha por estarem sempre dispostos a compartilhar seus ricos conhecimentos e pela amizade.

À Ariana Rodrigues Antonângelo pela companhia de estudo e pelos momentos descontraídos durante diversos finais de semana estudando e pela amizade.

À Camila Anchau Wegermann pela amizade e pela agradável convivência.

À Maria da Graça Moraes Braga Martin pela amizade e agradáveis conversas.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa: Alesandro Bail, Talita Malewschik, Marianne Roque de Freitas, Karen Mary Mantovani, Maria Carolina Chaves, Vannia

Cristina dos Santos, Kátia Westrup, Ângela Silva, Thaiane Gregório, Mayara Inoue, Raquel Fochesato, Alysson Grosch, Rafael Block, Marcelo Carpes Nunes, Amanda Craveiro, Fernando Coffaci, Ana Carolina Bacilla, João Felipe Stival, por tornarem o dia a dia no laboratório mais agradável.

Ao Deonir Agustini, ao Fábio Caetano e à Rosângela Borges Freitas do Centro de Microscopia eletrônica da Universidade Federal do Paraná pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de varredura e EDS.

Ao Prof. Dr. Wido Schreiner do Departamento de Física pelas análises de XPS.

A todos os alunos e professores do laboratório de bioinorgânica pela convivência.

Aos professores e funcionários do departamento de química.

Aos colegas do Laboratório de Química do Estado Sólido da Universidade Federal do Paraná pela colaboração para desenvolvimento deste trabalho e pela convivência.

Aos órgãos de fomento CNPq, Capes, Fundação Araucária, UFPR, Departamento de Química pelo apoio financeiro e em especial ao CNPQ pela bolsa de estudos concedida para a realização deste trabalho.

Ao meu pai Lúcio e minha mãe Matilde por toda a dedicação e por terem me ensinado a nunca desistir perante os obstáculos e a lutar pelos meus sonhos.

Às minhas queridas irmãs Ivani, Lillyan e Luanna por sempre estarem presentes em minha vida tornando meus dias mais felizes.

À minha querida afilhada Luiza e ao meu pequeno sobrinho Gabriel por tornarem meus dias mais especiais e alegres com um simples abraço apertado.

A toda minha família em especial a minha tia Celina Gross.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	I
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
ORGANIZAÇÃO DA TESE	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XI
NOMENCLATURA PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS UTILIZADAS NESTE TRABALHO	XI
NOMENCLATURA PORFIRINAS E METALOPORFIRINAS CITADAS NESTE TRABALHO	XII
NOMENCLATURA DOS SÓLIDOS PREPARADOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
I – INTRODUÇÃO GERAL.....	1
I.1 - Citocromo P-450.....	2
I.2– Porfirinas	4
I.3 – Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em processos de oxidação	6
I.4– Oxidação de Alcenos	12
I.5- Oxidação de alcanos	15
I.6– Degradação de corantes.....	17
II – OBJETIVOS.....	19
II.1 – Objetivo geral.....	19
II.2 – Objetivos específicos	19
III – MATERIAIS E MÉTODOS	21
III.1 – Reagentes e solventes.....	21
III.2 – Equipamentos.....	22
III.3 - Medidas físicas e equipamentos utilizados	23
III.4 - Síntese porfirinas e metaloporfirinas.....	25
III.4.1 – Síntese da porfirina base livre H_2P1	26
III.4.2 – Síntese das porfirinas base livre $H_2P3 \cdot xH_2O$, H_2P4 e $H_2P5 \cdot xH_2O$	26
III.4.3 – Metalação das porfirinas base livre neutra (H_2P1) e catiônica ($H_2P2 \cdot xH_2O$) com íons manganês (III)	27
III.4.4 – Metalação das porfirinas base livre neutra (H_2P1) e catiônica ($H_2P2 \cdot xH_2O$) com íons ferro (III).....	28
III.4.5 – Metalação das porfirinas $H_2P3 \cdot xH_2O$, H_2P4 e $H_2P5 \cdot xH_2O$	28
III.5- Determinação do coeficiente de absorvidade molar das metaloporfirinas	29
III.6- Síntese do Iodosilbenzeno.....	29

III.7 - Reações catalíticas de oxidação.....	30
III.8- Curva de calibração para determinação quantitativa dos produtos de reação catalítica	31
CAPÍTULO 1 - IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA REVESTIDA POR SÍLICA: CATALISADORES MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEIS PARA OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS E CORANTES ORGÂNICOS .	33
1- INTRODUÇÃO	34
1.1 - Partículas de magnetita (Fe_3O_4)	34
1.1.1 – Aplicação de nanopartículas magnéticas na catálise.....	35
2- EXPERIMENTAL.....	36
2.1 – Obtenção da magnetita (Fe_3O_4 - Mag)	36
2.2 – Revestimento da magnetita com sílica preparada pelo processo sol-gel (Mag-S) e imobilização de metaloporfirinas (MP) – metodologia 1	37
2.3 – Revestimento da magnetita com sílica preparada pelo processo sol-gel (Mag-S) e imobilização de metaloporfirinas (MP) – metodologia 2	38
2.4 - Estudo da atividade catalítica de degradação de corantes orgânicos	40
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
3.1 – Revestimento da magnetita com sílica (Mag-S) e imobilização de metaloporfirinas (MP).....	42
3.2 – Caracterização.....	43
3.2.1 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	43
3.2.2 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)	48
3.2.3 – Espectrometria de energia dispersiva (EDS)	49
3.2.4 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	52
3.2.5 – Difractometria de raios X (DRX)	53
3.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
3.2.7 – Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).....	56
3.3 - Reações de oxidação utilizando os sólidos Mag-S como catalisadores	59
3.3.1 – Oxidação do cicloocteno.....	60
3.3.2 – Oxidação do cicloexano.....	67
3.3.3– Oxidação do cicloexeno	75
3.3.4 – Oxidação do <i>n</i> -heptano	82
3.4 - Estudo da atividade catalítica na reação de oxidação de corantes orgânicos	87
4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	99
CAPÍTULO 2 - IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SÍLICA.....	102
1. INTRODUÇÃO GERAL DESTE CAPÍTULO	103
1.1– Sílica.....	103

1.2 – Processo sol-gel hidrolítico	104
1.2.1 – Catálise ácida.....	105
1.2.2 – Catálise básica	106
1.3 - Processo sol-gel Não hidrolítico.....	108
CAPÍTULO 2 - PARTE 1: IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SÍLICA COMERCIAL (SIC) E SÍLICA OBTIDA <i>IN SITU</i> PELO PROCESSO SOL-GEL HIDROLÍTICO EM MEIO BÁSICO (SGHB) E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS SÓLIDOS NA OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO	110
1- EXPERIMENTAL.....	110
1.1 - Imobilização das metaloporfirinas [Mn(T4MPyP)]Ac ₅ (MnP2), [Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3), [Fe(TBMPP)]Cl (FeP4) e [Mn(T3MPyP)]Cl ₅ (MnP5) em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico	110
1.2 - Imobilização das metaloporfirinas [Mn(T4MPyP)]Ac ₅ (MnP2), [Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3), [Fe(TBMPP)]Cl (FeP4) e [Mn(T3MPyP)]Cl ₅ (MnP5) em sílica comercial ativada	111
2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	112
2.1 – Caracterização.....	113
2.1.1 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	113
2.1.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	116
2.1.3 - Difractometria de raios X (DRX)	117
2.1.4 – Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	118
2.2 - Reações catalíticas de oxidação utilizando os sólidos MP-SGHB e MP-Sic	120
3 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
CAPÍTULO 2 - PARTE 2: IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SÍLICA OBTIDA <i>IN SITU</i> PELO PROCESSO SOL-GEL NÃO HIDROLÍTICO (SGNH) E INVESTIGAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA OXIDAÇÃO DO CICLOOCTENO ..	130
1 - EXPERIMENTAL.....	130
1.1 - Imobilização das metaloporfirinas ([Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3), [Fe(TPDIOPP)]Cl (FeP1) e [Mn(TPDIOPP)]Ac (MnP1) em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico	130
2 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	132
2.1 – Caracterização.....	133
2.1.1 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	133
2.1.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR).....	134
2.1.3 – Difractometria de raios X (DRX)	135
2.1.4 – Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	136
2.2 - Reações catalíticas de oxidação utilizando os sólidos MP-SGNH	138

3 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	143
CAPÍTULO 3 - VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA DE UV-VIS DE PORFIRINAS BASE LIVRE E METALOPORFIRINAS	145
1- INTRODUÇÃO	146
1.1 - Voltametria cíclica.....	146
1.2 - Espectroeletróquímica na região do UV-Vis.....	148
1.3 – Espectros eletrônicos de absorção	149
2 – EXPERIMENTAL	152
2.1 - Estudo eletroquímico	152
2.1.1 - Purificação de solventes.....	152
2.1.2 - Voltametria Cíclica	152
2.1.3 – Espectroeletróquímica na região do UV-Visível.....	153
3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	155
3.1 – Voltametria cíclica e espectroeletróquímica na região do UV-Vis.....	155
3.1.1 – Voltametria cíclica das porfirinas base livre (H ₂ P1 e H ₂ P4).....	155
3.1.3 – Voltametria cíclica das manganês porfirinas (MnP1 e MnP4)	164
3.1.4 – Espectroeletróquímica das manganês porfirinas (MnP1 e MnP4).....	167
3.1.5 – Voltametria cíclica das ferroporfirinas (FeP1 e FeP4).....	172
3.1.6 – Espectroeletróquímica das ferroporfirinas (FeP1 e FeP4)	176
4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	180
IV - CONCLUSÕES GERAIS.....	181
V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186
ANEXO 1	202

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura da Ferro protoporfirina IX.....	2
Figura 2: Ciclo catalítico para a hidroxilação de alcanos catalisada pelo citocromo P-450 (Figura retirada da referência [22]).....	3
Figura 3: Representação esquemática do anel porfirínico.	5
Figura 4: Representação esquemática de porfirinas de terceira geração distorcidas na forma de sela [26].	6
Figura 5: Mecanismo simplificado para a hidroxilação do cicloexano por PhIO e Fe(III) porfirina e possíveis reações competitivas [39-40].	8
Figura 6: Artigos publicados por ano utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves <i>porphyrins</i> , <i>immobilization</i> e <i>catalyst</i> , sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.....	9
Figura 7: Países que mais publicaram na pesquisa realizada utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves: <i>porphyrins</i> , <i>immobilization</i> e <i>catalyst</i> , sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.....	10
Figura 8: Posição do grupo Bioinorgânica e Catálise na pesquisa realizada utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves <i>porphyrins</i> , <i>immobilization</i> e <i>catalyst</i> , sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.....	10
Figura 9: Suportes utilizados utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves <i>porphyrins</i> , <i>immobilization</i> e <i>catalyst</i> , sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.	11
Figura 10: Metais mais utilizados no centro metálico das porfirinas na pesquisa realizada utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves <i>porphyrins</i> , <i>immobilization</i> e <i>catalyst</i> , sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.	12
Figura 11: Estrutura básica de um epóxido.....	12
Figura 12: Proposta de mecanismo concertado de epoxidação envolvendo metaloporfirinas como catalisadores [56].	14
Figura 13: Proposta de mecanismo de oxidação alílica envolvendo metaloporfirinas como catalisadores (modificada da referência [57]).	15

Figura 14: Reação de oxidação do cicloexano utilizando catalisador de cobalto.....	16
Figura 15: Proposta de mecanismo de oxidação do cicloexano (modificado da referência [33]).	17
Figura 16: Estrutura das porfirinas base livre utilizadas neste trabalho: H ₂ P1, [H ₂ (TPDIOPP)] - [5,10,15,20-tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina], H ₂ P2, [H ₂ (T4MPyP)]Cl ₄ - cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)porfirina], H ₂ P3, [H ₂ (Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ -cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(3-metilpiridil)-β-octabromo porfirina], H ₂ P4, [H ₂ (TBMPP)] - [5,10,15,20-tetrakis(4-butóxi-3-metoxifenil)porfirina] e H ₂ P5, [H ₂ (T3MPyP)]Cl ₄ - cloreto de [5,10,15,20 - tetrakis (3-metilpiridil)porfirina].....	19
Figura 17: Reação de formação da porfirina H ₂ P1.....	26
Figura 18: Estrutura cristalina esquematizada da magnetita [92].	34
Figura 19: Esquema representativo da metodologia de síntese dos sólidos Mag-S1-MP.....	37
Figura 20: Esquema representativo da metodologia de síntese dos sólidos Mag-S2-MP.....	39
Figura 21: Estrutura do corante Verde Brilhante.	41
Figura 22: Imagens registradas durante a extração do sobrenadante da reação de oxidação usando o sólido Mag-S2-MnP2: (a) na ausência de campo magnético e (b) na presença de campo magnético.	42
Figura 23: Representação esquemática da preparação de Mag recoberta por sílica (Mag-S).....	43
Figura 24: Imagem de MET do sólido Mag.	44
Figura 25: Imagens de MET dos sólidos: (a) Mag-S1, (b) Mag-S1-MnP2 e (c) Mag-S1-FeP2.....	44
Figura 26: Imagens de MET dos sólidos:(a) Mag-S2, (b) Mag-S2-MnP2, (c) Mag-S2-MnP1 e (d) Mag-S2-FeP2.	45
Figura 27: Imagem de MET do sólido Mag-S2-MnP3.....	45
Figura 28: Imagens de MET dos sólidos Mag-S2: (a) campo escuro e (b) campo claro...46	
Figura 29: Imagem de MET do sólido Mag-S2-MnP2 e histograma de diâmetro das partículas (D _{MET} : diâmetro médio).	46
Figura 30: Espectro de XPS dos sólidos: (a) Mag-S1-MnP2 e (b) Mag-S2-MnP2.	49
Figura 31: Espectro Microanálise de raios X por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o sólido Mag-S1-MnP2.....	50
Figura 32: Espectro de Microanálise de raios X por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o sólido Mag-S2-MnP2.....	51
Figura 33: Espectro de FTIR dos sólidos: (a) Mag, (b) Mag-S2, (c) Mag-S2-MnP2 e (d) MnP2.	52

Figura 34: Difratogramas de raios X de pó dos sólidos: (a) Mag, (b) Mag-S1, (c) Mag-S1-MnP2, (d) Mag-S1-FeP2, (e) Mag-S2, (f) Mag-S2-MnP3, (g) Mag-S2-FeP2, (h) Mag-S2-MnP2 e (i) Mag-S2-MnP1.	53
Figura 35: Imagem de MEV do sólido Mag.	55
Figura 36: Imagens de MEV dos sólidos: (a) Mag-S1, (b) Mag-S1-FeP2 e (c) Mag-S1-MnP2.	55
Figura 37: Imagens de MEV dos sólidos: (a) Mag-S2, (b) Mag-S2-MnP1, (c) Mag-S2-FeP2, (d) Mag-S2-MnP2 e (e) Mag-S2-MnP3.	56
Figura 38: Espectro de UV-Vis qualitativo das soluções de MP em metanol e dos sólidos obtidos da imobilização das MP em Mag-S: (a) FeP2, (b) MnP2, (c) MnP3, (d) MnP1, (e) Mag-S1-FeP2, (f) Mag-S2-FeP2, (g) Mag-S1-MnP2, (h) Mag-S2-MnP2, (i) Mag-S2-MnP3, (j) Mag-S2-MnP1, (k) Mag-S2, (l) Mag-S1 e (m) Mag.	58
Figura 39: Representação esquemática da oxidação do cicloocteno.	60
Figura 40: Ciclos de uso dos catalisadores (Mag-S-MP) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) Mag-S1-MnP2 e Mag-S2-MnP2, (b) Mag-S1-FeP2 e Mag-S2-FeP2 e (c) Mag-S2-MnP3.	65
Figura 41: Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexano por PhIO.	67
Figura 42: Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexeno.	75
Figura 43: Representação esquemática da reação não balanceada da oxidação do <i>n</i> -heptano.	82
Figura 44: Representação da aproximação da molécula de <i>n</i> -heptano a molécula de manganês porfirina [Mn(TTPPP)]Ac (Figura retirada da referência [58]).	83
Figura 45: Representação da aproximação da molécula de <i>n</i> -hexano a zeólita contendo íons cobalto (Figura retirada da referência [17]).	84
Figura 46: Reação de oxidação do corante VB utilizando a proporção molar 1:5000:10 (catalisador:oxidante:corante) na presença do catalisador Mag-S2-MnP3.	88
Figura 47: Representação esquemática dos intermediários de reação mais importantes da degradação do corante verde brilhante na presença do H ₂ O ₂ como oxidante [184]. ...	89
Figura 48: Estrutura da 4-dimetil-amino-benzofenona.	90
Figura 49: Reação de oxidação do corante VB utilizando a proporção molar 1:5000:10 (Mag-S2:oxidante:corante) na ausência de MP.	91
Figura 50: Degradação do corante Verde Brilhante nas condições utilizadas com o catalisador Mag-S2-MnP2: (a) 1:5000:10, (b) 1:5000:50 e (c) 1:5000:100.	93
Figura 51: Degradação do corante Verde Brilhante nas condições utilizadas com o catalisador Mag-S2-MnP3: (a) 1:5000:10, (b) 1:5000:50 e (c) 1:5000:100.	94
Figura 52: Representação da ligação dos átomos na sílica amorfa [21].	103

Figura 53: Esquema representativo da etapa de hidrólise em meio ácido na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].	105
Figura 54: Esquema representativo da etapa de condensação em meio ácido na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].	105
Figura 55: Representação esquemática da rede de sílica em formação no processo sol-gel hidrolítico [204].	106
Figura 56: Esquema representativo da etapa de hidrólise em meio básico na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].	106
Figura 57: Esquema representativo da etapa de condensação em meio básico na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].	107
Figura 58: Mecanismos do processo sol-gel não-hidrolítico para a formação de um óxido metálico: a) eterólise de haletos (semi) metálicos (MX_4), formando um alcóxido (semi) metálico ($RO-MX_3$) <i>in situ</i> e b) condensação entre um cloreto (semi) metálico e um alcóxido (semi) metálico [213].	109
Figura 59: Espectros de UV-Vis registrados dos sólidos obtidos da imobilização das MP em sílica comercial e sílica preparada pelo processo sol-gel (espectros registrados em suspensão de CH_2Cl_2) e das soluções de MP (MnP – solução em CH_3OH e FeP – solução em CH_2Cl_2): (a) Branco Sic, (b) Branco SGHB, (c) FeP4-Sic, (d) FeP4, (e) FeP4-SGHB, (f) MnP2-Sic, (g) MnP2-SGHB, (h) MnP5-Sic, (i) MnP5-SGHB, (j) MnP3-Sic, (k) MnP3-SGHB, (l) MnP2, (m) MnP3 e (n) MnP5.	114
Figura 60: Representação esquemática da estrutura do dímero formado via pontes μ -oxo com a $[Fe(TPP)]$.	115
Figura 61: Espectro de FTIR dos sólidos: (a) Sic, (b) SGHB, (c) MnP2-Sic, (d) MnP2-SGHB e (e) MnP2.	116
Figura 62: Difratoograma de raios X pó dos sólidos: (a) Sic, (b) SGHB, (c) MnP2-Sic e (d) MnP2-SGHB.	117
Figura 63: Espectro de RPE dos sólidos obtidos da imobilização das MnP em sílica registrados a temperatura ambiente: (a) MnP2, (b) MnP2-SGHB, (c) MnP3, (d) MnP3-SGHB e (e) MnP3-Sic.	118
Figura 64: Espectro de RPE dos sólidos obtidos da imobilização da FeP4 em sílica registrados a temperatura ambiente: (a) FeP4-Sic, (b) FeP4 e (c) FeP4-SGHB.	120
Figura 65: Representação esquemática da forma de imobilização das metaloporfirinas na sílica: (a) MP inserida na rede de sílica obtida pelo processo sol-gel e (b) MP imobilizada na superfície da sílica.	122
Figura 66: Resultados catalíticos dos ciclos de uso dos catalisadores (MP-SGHB) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) MnP2-SGHB, (b) MnP3-SGHB, (c) FeP4-SGHB e (d) MnP5-SGHB.	126

Figura 67: Resultados catalíticos dos ciclos de uso dos catalisadores (MP-Sic) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) MnP2-Sic, (b) MnP3-Sic e (c) MnP5-Sic.	127
Figura 68: Espectros de UV-Vis registrados dos sólidos obtidos da imobilização das MP em sílica preparada pelo processo sol-gel não hidrolítico (espectros registrados em suspensão de CH_2Cl_2) e das soluções de MP (MnP – solução em CH_3OH e FeP – solução em CH_2Cl_2): (a) Branco SGNH, (b) FeP1-SGNH, (c) FeP1, (d) MnP1-SGNH, (e) MnP1, (f) MnP3-SGNH e (g) MnP3.	133
Figura 69: Espectro de FTIR dos sólidos: (a) SGNH, (b) MnP1-SGNH e (c) MnP1.	135
Figura 70: Difratoograma de raios X pó dos sólidos: (a) SGNH e (b) MnP1-SGNH.	136
Figura 71: Espectro de RPE dos sólidos obtidos na imobilização das MnP em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico registrados a temperatura ambiente: (a) MnP1, (b) MnP1-SGNH, (c) MnP3 e (d) MnP3-SGNH.	137
Figura 72: Espectro de RPE dos sólidos obtidos na imobilização da FeP1 em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico registrados a temperatura ambiente: (a) FeP1 e (b) FeP1-SGNH.	137
Figura 73: Resultados de ciclos de uso dos catalisadores (MP-SGNH) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) MnP1-SGNH, (b) FeP1-SGNH e (c) MnP3-SGNH.	141
Figura 74: Representação esquemática de um voltamograma cíclico de oxirredução. ..	146
Figura 75: Voltamograma cíclico da porfirina base livre [$\text{H}_2(\text{TPDIOPP})$] ilustrando o comportamento típico de porfirinas com a formação do π -cátion (P^{*+}), π -dicátion (P^{2+}), π -ânion (P^{*-}) e π -diânion (P^{2-}) [257].	148
Figura 76: Espectro de UV-Vis típico de porfirinas base livre ($[\text{H}_2(\text{TPDIOPP})]$). A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 700 nm do mesmo espectro.	149
Figura 77: Representação esquemática (a) mapa de densidade eletrônica do modelo de quatro orbitais de Gouterman e (b) os níveis de energia.	150
Figura 78: Espectro de UV-Vis da ferroporfirina $[\text{Fe}(\text{TBMPP})]\text{Cl}$	151
Figura 79: Representação esquemática da célula eletroquímica usada nas medidas voltamétricas. ER – eletrodo de referência (Ag/AgNO_3 -0,01 mol L^{-1} em solução de acetonitrila de TBAPF_6 0,1 mol L^{-1}), ET – eletrodo de trabalho (ouro ou platina) e CE - contra eletrodo (platina).	153
Figura 80: Representação esquemática da célula espectroeletroquímica utilizada para análise dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis. ER – eletrodo de referência (Ag/AgNO_3 -0,01 mol L^{-1} em CH_3CN de TBAPF_6 0,1 mol L^{-1}), ET – eletrodo de trabalho de platina e CE -contra eletrodo (platina).	153
Figura 81: Voltamograma cíclico obtido para a porfirina base livre ($\text{H}_2\text{P1}$) em solução 0,1 mol L^{-1} de TBAPF_6 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1}	156

Figura 82: Voltamograma cíclico obtido para a porfirina base livre (H ₂ P4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	156
Figura 83: Processos eletroquímicos possíveis em porfirinas base livre (A) redução do π -ânion ao π -diânion; (B) redução do anel porfirínico ao π -ânion; (C) oxidação do anel porfirínico ao π -cátion e (D) oxidação do π -cátion ao π -dicátion [246].	157
Figura 84: Espectro eletrônico na região do UV-Vis das porfirinas base livre (H ₂ P1 e H ₂ P4) sem aplicar potencial. A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 750 nm dos mesmos espectros.	159
Figura 85: Porphirina base livre H ₂ P1 após aplicar potencial positivo.	160
Figura 86: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da porfirina base livre (H ₂ P1) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.	161
Figura 87: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da porfirina base livre (H ₂ P4) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.	161
Figura 88: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da porfirina base livre (H ₂ P1) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.	162
Figura 89: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da porfirina base livre (H ₂ P4) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.	163
Figura 90: Representação esquemática de possíveis reações químicas que podem levar a irreversibilidade dos processos de transferência eletrônica.	164
Figura 91: Voltamograma cíclico obtido para a manganês porfirina (MnP1) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	164
Figura 92: Processos eletroquímicos em manganês porfirinas (A) redução do π -ânion ao π -diânion; (B) redução do anel porfirínico ao π -ânion; (C) par redox Mn ^{III} \leftrightarrow Mn ^{II} ; (D) oxidação do anel porfirínico ao π -cátion e (E) oxidação do π -cátion ao π -dicátion.....	165
Figura 93: Voltamograma cíclico obtido para a manganês porfirina (MnP4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	165
Figura 94: Representação da sobreposição dos orbitais d _{xz} do Mn(III) e e _g [*] (π) da porfirina.....	168
Figura 95: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da manganês porfirina (MnP1) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1100 nm dos mesmos espectros.	169

Figura 96: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação manganês porfirina (MnP4) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1100 nm dos mesmos espectros.....	169
Figura 97: Espectro eletrônico de manganês porfirina nos estados de oxidação (II), (III) e (IV) (Figura retirada do artigo [277]).....	170
Figura 98: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da manganês porfirina (MnP1) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 900 nm dos mesmos espectros.....	171
Figura 99: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da manganês porfirina (MnP4) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.....	172
Figura 100: Voltamograma cíclico obtido para a ferroporfirina (FeP1) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	173
Figura 101: Voltamograma cíclico obtido para a ferroporfirina (FeP4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	173
Figura 102: Processos eletroquímicos possíveis em ferroporfirinas.....	174
Figura 103: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da ferroporfirina (FeP1) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.....	176
Figura 104: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da ferroporfirina (FeP4) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1100 nm dos mesmos espectros.....	177
Figura 105: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da ferroporfirina (FeP1) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.....	178
Figura 106: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da ferroporfirina (FeP4) em CH ₂ Cl ₂ . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.....	179

Índice de Tabelas

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados.....	21
Tabela 2: Equipamentos e acessórios utilizados.....	23
Tabela 3: Porcentagens atômicas dos sólidos Mag-S1-MnP2 e Mag-S2-MnP2 determinadas a partir da análise de XPS.....	49
Tabela 4: Porcentagens atômicas dos sólidos Mag-S1-MnP2 e Mag-S2-MnP2 determinadas a partir da análise de EDS.....	51
Tabela 5: Porcentagem de imobilização das MP em Mag-S.....	57
Tabela 6: Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos ^a	61
Tabela 7: Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos ^a	68
Tabela 8: Oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos ^a	77
Tabela 9: Oxidação do <i>n</i> -heptano catalisada por MnP1, utilizando PhIO como oxidante ^a	85
Tabela 10: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H ₂ O ₂ na presença dos sólidos Mag-S2-MnP2 e Mag-S2-MnP3.....	96
Tabela 11: Porcentagem de imobilização de MP na sílica comercial (Sic) e na sílica obtida pelo processo sol-gel gel hidrolítico básico (SGHB).....	112
Tabela 12: Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos ^a	121
Tabela 13: Porcentagem de imobilização de MP na sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico.....	132
Tabela 14: Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos ^a	138
Tabela 15: Potenciais de oxidação e redução das porfirinas base livre H ₂ P1 e H ₂ P4 em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	157
Tabela 16: E _{1/2} medido para o processo redox das porfirinas H ₂ P1 e H ₂ P4 em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	157
Tabela 17: Potenciais de oxidação e de redução das MP (MnP1 e MnP4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	166
Tabela 18: E _{1/2} medido para o processo redox das MP (MnP1 e MnP4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	166
Tabela 19: Potenciais de oxidação e redução das MP (FeP1 e FeP4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	174

Tabela 20: $E_{1/2}$ medido para o processo redox das MP (FeP1 e FeP4) em solução 0,1 mol L ⁻¹ de TBAPF ₆ em CH ₂ Cl ₂ . Velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	175
Tabela 21: Catalisadores de fase heterogênea que mostraram melhores resultados na oxidação dos substratos orgânicos.	184

Organização da tese

Com o objetivo de melhorar a distribuição do conteúdo, bem como de facilitar a leitura, este trabalho foi dividido em **Introdução Geral, Objetivos, Reagentes e Medidas Físicas, Metodologia Geral, três Capítulos, Conclusão Geral, Referências Bibliográficas e Apêndice**.

Os tópicos referentes à Introdução, Objetivos, Reagentes e Medidas Físicas, Metodologia Geral e Referências bibliográficas são comuns a todos os capítulos. Esses tópicos foram agrupados para evitar repetições desnecessárias. Cada capítulo é dividido em **Introdução particular a cada capítulo, Experimental, Resultados e Discussões e Conclusões Parciais**. Além disso, o capítulo 2 foi subdividido em duas partes.

Lista de abreviaturas

APTS – aminopropiltrietóxisilano ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$)
 CCD – cromatografia em camada delgada
 CG - cromatografia gasosa
 DRX - difratometria de raios X
 FeP – ferroporfirina
 FTIR - espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
 Mag - partículas de magnetita (Fe_3O_4)
 Mag-S1 - partículas de magnetita (Fe_3O_4) revestida com sílica sem MP - metodologia 1
 Mag-S2 - partículas de magnetita (Fe_3O_4) revestida com sílica sem MP - metodologia 2
 MET – microscopia eletrônica de transmissão
 MEV – microscopia eletrônica de varredura
 MnP – manganês porfirina
 MP – metaloporfirina
 P_a – pico anódico
 P_c – pico catódico
 RPE – ressonância paramagnética eletrônica
 Sic – sílica comercial
 SGHB – sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico
 SGNH – sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico
 TEOS – tetraetil *orto*-silicato
 UV-Vis – espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível
 VB – corante verde brilhante
 VC – voltametria cíclica
 XPS- espectroscopia fotoeletrônica de raios X
 EDS- espectrometria de energia dispersiva

Nomenclatura porfirinas e metaloporfirinas utilizadas neste trabalho

[Fe(TPDIOPP)]Cl - **FeP1** - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina ferro (III)]
 [Fe(T4MPyP)]Cl₅ - **FeP2** - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(4-metilpiridil)porfirina ferro (III)]
 [Fe(TBMPP)]Cl - **FeP4** - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(4–butóxi–3-metoxifenil)porfirina ferro (III)]
 [H₂(TPDIOPP)] - **H₂P1** – 5,10,15,20–tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina

[H₂(T4MPyP)]Cl₄ - **H₂P2** – 5,10,15,20–tetrakis(4-metilpiridil)porfirina
 [H₂(Br₈T3MPyP)]Cl₄ - **H₂P3** – 5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)-β-octabromo porfirina
 [H₂(TBMPP)] - **H₂P4** – 5,10,15,20–tetrakis(4–butóxi–3-metoxifenil)porfirina
 [H₂(T3MPyP)]Cl₄ - **H₂P5** - 5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)porfirina
 [Mn(TPDIOPP)]Ac - **MnP1** - acetato de [5,10,15,20–tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina manganês (III)]
 [Mn(T4MPyP)]Ac₅ - **MnP2** - acetato de [5,10,15,20–tetrakis(4-metilpiridil)porfirina manganês (III)]
 [Mn(Br₈T3MPyP)]Cl₄ - **MnP3** - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)-β-octabromo porfirina manganês (II)]
 [Mn(TBMPP)]Cl - **MnP4** - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(4–butóxi–3-metoxifenil)porfirina manganês (III)]
 [Mn(T3MPyP)]Cl₅ - **MnP5** - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)porfirina manganês (III)]

Nomenclatura porfirinas e metaloporfirinas citadas neste trabalho

[Fe(TPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(fenil)porfirina ferro (III)]
 [Fe(TPFPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(pentafluorfenil)porfirina ferro (III)]
 [Fe(TDFSPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-difluor-3-sulfonatofenil)porfirina ferro (III)]
 [Fe(Br₈TFPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(pentafluorfenil)-β-octabromo porfirina ferro (III)]
 [Fe(TNMCP)]Cl – cloreto de [5,10,15-tri(2-nitrofenil)20-mono-(4-carboxifenil)porfirina ferro (III)]
 [Fe(TMP)]OH – hidróxido de [5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil) porfirina ferro (III)]
 [Fe(TMP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trimetilfenil) porfirina ferro (III)]
 [Fe(Cl₈PCPP)]Cl - cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(pentaclorofenil)-β-octacloro porfirina ferro (III)]
 [Fe(TDCPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirina ferro (III)]
 [H₂(TPP)] – 5,10,15,20–tetrakis(fenil)porfirina
 [H₂(TAP)] – 5,10,15,20–tetrakis(alquil)porfirina
 [Mn(TPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(fenil)porfirina manganês (III)]
 [Mn(TPFPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(pentafluorfenil)porfirina manganês (III)]
 [Mn(Cl₈PFTDCPP)]Ac – acetato de [5-(pentafluorfenil)-10,15,20-tri(2,6-diclorofenil)porfirina-β-octacloro porfirina manganês (II)]
 [Mn(APTMPP)]Ac – acetato de [5-(4-acriloxifenil)-10,15,20-tri-(metóxifenil)porfirina

manganês (III)]

[Mn(APTPP)]Ac – acetato de [5-(4-acriloxifenil)-10,15,20-tri-(fenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(APTCPP)]Ac – acetato de [5-(4-acriloxifenil)-10,15,20-tri-(clorofenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(TMP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis-(2,4,6-trimetilfenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(T4H3MPP)]Ac – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroxi-3-metoxifenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(TCPP)]Ac – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(carboxifenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(Br₈T3PyP)]Cl₄ – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(3-piridil)- β -octabromo porfirina manganês (II)]

[Mn(Br₈T4MPyP)]Cl₄ – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)- β -octabromo porfirina manganês (II)]

[Mn(Br₈T2MPyPP)]Cl₄ – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2-metilpiridil)- β -octabromo porfirina manganês (II)]

[Mn(Cl₈PFPTDCPP)]Ac – acetato de [5,10,15-tri(2,6-diclorofenil)-20-(pentafluorfenil)- β -octacloro porfirina manganês (II)]

[Mn((NO₂)₇TDCPP)]Ac – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)- β -heptanitro porfirina manganês (II)]

[Mn(Cl₈TDCPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)- β -octacloro porfirina manganês (II)]

[Mn(*p*-tolilP)]Ac – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(*p*-tolil)porfirina manganês (III)]

[Mn(TTPPP)]Ac – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(2,4,6-trifenilfenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(TDCSPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfirina manganês (III)]

[Mn(TDCPP)]Cl – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(2,6-diclorofenil)porfirina manganês (III)]

Nomenclatura dos sólidos preparados

Mag-S2-MnP1 – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina manganês (III)] imobilizada em partículas de magnetita (Fe₃O₄) revestida com sílica – metodologia 2

Mag-S1-MnP2 – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)porfirina manganês(III)] imobilizada em partículas de magnetita (Fe₃O₄) revestida com sílica – metodologia 1

Mag-S2-MnP2 – acetato de [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)porfirina manganês(III)] imobilizada em partículas de magnetita (Fe₃O₄) revestida com sílica – metodologia 2

Mag-S1-FeP2 – cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)porfirina ferro(III)] imobilizada em partículas de magnetita (Fe₃O₄) revestida com sílica – metodologia 1

Mag-S2-FeP2 – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(4-metilpiridil)porfirina ferro(III)] imobilizada em partículas de magnetita (Fe_3O_4) revestida com sílica – metodologia 2

Mag-S2-MnP3 – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)- β -octabromo porfirina manganês(II)] imobilizada em partículas de magnetita (Fe_3O_4) revestida com sílica – metodologia 2

FeP1-SGNH – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina ferro (III)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico

MnP1-SGNH – acetato de [5,10,15,20–tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina manganês (III)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico

MnP2-Sic - acetato de [5,10,15,20–tetrakis(4-metilpiridil)porfirina manganês (III)] imobilizada em sílica comercial ativada

MnP2-SGHB - acetato de [5,10,15,20–tetrakis(4-metilpiridil)porfirina manganês (III)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico

MnP3-SGHB – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)- β -octabromo porfirina manganês(II)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico

MnP3-SGNH – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)- β -octabromo porfirina manganês(II)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico

MnP3-Sic – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)- β -octabromo porfirina manganês(II)] imobilizada em sílica comercial ativada

FeP4-SGHB - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(4–butóxi–3-metoxifenil)porfirina ferro (III)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico

FeP4-Sic - cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(4–butóxi–3-metoxifenil)porfirina ferro (III)] imobilizada em sílica comercial ativada

MnP5-Sic – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)porfirina manganês(III)] imobilizada em sílica comercial ativada

MnP5-SGHB – cloreto de [5,10,15,20–tetrakis(3-metilpiridil)porfirina manganês(III)] imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico

Resumo

Baseado nos sistemas catalíticos naturais, metaloporfirinas (MP) sintéticas são pesquisadas por várias décadas, como catalisadores para a oxidação de substratos orgânicos na presença de diferentes doadores de oxigênio, tanto em catálise homogênea como heterogênea. O que se tem observado é que estes compostos são catalisadores altamente eficientes e seletivos para a oxidação de diferentes substratos orgânicos e nos últimos anos começaram a ser investigados também como catalisadores para reações de degradação e descoloração de corantes orgânicos frequentemente utilizados em processos industriais diversos. Dentro deste contexto, neste trabalho foram preparados sólidos a partir da imobilização de MP em sílica obtida por diversas metodologias a fim de se investigar a atividade catalítica na oxidação de substratos orgânicos, tais como cicloocteno, cicloexano, cicloexeno e o corante verde brilhante (VB). Primeiramente diferentes MP (catiônica e neutra) foram imobilizadas em nanopartículas de magnetita revestidas por sílica pela metodologia sol-gel (**Mag-S**), e os sólidos obtidos caracterizados por MET comprovando o recobrimento das nanopartículas de **Mag** por sílica e mostrando o tamanho médio das nanopartículas. Os sólidos foram ainda caracterizados por DRX, FTIR, MEV, EDS, XPS, RPE e UV-Vis confirmando a obtenção do sólido de interesse e a imobilização das MP. Estes sólidos foram investigados como catalisadores na oxidação do cicloocteno, cicloexeno e cicloexano com PhIO , os quais mostraram bons resultados, com seletividade para formação de álcool quando o cicloexano foi utilizado, seletividade para epóxido quando o substrato cicloexeno foi utilizado, além de mostrarem capacidade de reuso por pelo menos cinco ciclos quando o cicloocteno foi utilizado, com a vantagem de recuperação do catalisador facilmente do meio de reação apenas com a utilização de um ímã. Alguns dos sólidos foram ainda utilizados na degradação do corante VB com peróxido de hidrogênio, onde as reações catalisadas mostram maior constante de velocidade se comparado as reações controle. Diferentes MP foram também imobilizadas na sílica comercial (**Sic**) e na sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (**SGHB**) e não hidrolítico (**SGNH**). Os sólidos foram caracterizados por DRX, FTIR, RPE e UV-Vis confirmando a obtenção do sólido de interesse e a imobilização das MP. A atividade catalítica dos novos sólidos foi investigada na oxidação do cicloocteno, os quais se mostraram ativos e com capacidade de reuso por três ciclos. Por fim, as porfirinas base livre e os complexos correspondentes de manganês(III) e de ferro(III) foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroeletróquímica na região do UV-Vis. As duas técnicas acopladas permitiram monitorar as características espectrais das MP que são ativas eletroquimicamente, durante os processos de oxidação e redução que ocorrem no eletrodo.

Abstract

Based on natural catalytic systems, synthetic metalloporphyrins (MP) are searched for several decades as catalysts for the oxidation of organic substrates in the presence of different oxygen donors, both in homogeneous and heterogeneous catalysis. What has been observed is that these compounds are highly efficient and selective catalysts for the oxidation of different organic substrates and in recent years begun to be investigated as well as catalysts for reactions of degradation and discoloration of organic dyes used in the industry. Within this context, in this work were obtained catalysts by immobilization of MPs on silica by different methodologies in order to investigate the catalytic activity of the resulting solids in the oxidation of organic substrates, such as cyclooctene, cyclohexane, cyclohexene and brilliant green dye (VB). Initially different MP (cationic and neutral) were immobilized on magnetite nanoparticles coated with silica, a support obtained by the hydrolytic sol-gel process (**Mag-S**), and the solid obtained characterized by TEM demonstrating the coating of Mag nanoparticles with silica and showing the average size of nanoparticles. The solids were further characterized by XRD, FTIR, SEM, EDX, XPS, EPR and UV-vis confirming the obtaining of the interest solid and the immobilization of the MP. These solids were investigated as catalysts for the oxidation of cyclooctene, cyclohexene and cyclohexane with PhIO, which showed good results, with selectivity for alcohol when cyclohexane was used, epoxide with cyclohexene, also show capacity of recyclability for at least five cycles when the cyclooctene was used, with the advantage of easily recover the catalyst from the reaction medium with use of a magnet. Some of the solids were still used in the degradation of dye VB with hydrogen peroxide, where the catalyzed reactions show a higher velocity constant than control reaction. Different MP were immobilized on commercial silica (**Sic**) and silica obtained *in situ* by hydrolytic sol-gel process in basic medium (**SGHB**) and non-hydrolytic (**SGNH**). The solids were characterized by XRD, FTIR, EPR and UV-vis confirming the obtaining solid interest and immobilization of MP. The catalytic activity of new solids was investigated in the oxidation of cyclooctene, which proved to be active and capable of recyclability for three cycles. Finally free base porphyrins and the corresponding manganese and ironporphyrins were characterized by cyclic voltammetry and spectroelectrochemical UV-vis, both techniques coupled allow monitor the spectral characteristics of MP who are electrochemically active, during oxidation and reduction processes that occur at the electrode.

I – Introdução Geral

Reações catalíticas de oxidação vêm sendo amplamente utilizadas pela indústria química nos últimos anos, como por exemplo, no tratamento de efluentes, como é o caso da indústria têxtil e na obtenção de produtos de oxidação de hidrocarbonetos, como é o caso da indústria petroquímica [1-2].

Tendo em vista a ampla aplicabilidade da catálise na indústria, a obtenção de catalisadores seletivos e eficientes para reações de oxidação, sob condições brandas, é um grande desafio de pesquisa tanto na academia quanto na indústria e fonte de motivação continuada de estudos, principalmente no desenvolvimento de metodologias mais verdes que minimizem os impactos ambientais causados pela geração de resíduos oriundos destas reações [1-2].

Dentre as moléculas que vêm sendo amplamente estudadas na academia como catalisadores de oxidação destacam-se as metaloporfirinas. Estes estudos frequentemente são inspirados no desempenho catalítico do citocromo P-450 [3-8], do qual discutiremos um pouco mais adiante, que apresenta como centro prostético de reação uma ferroporfirina. Tais estudos iniciaram visando, além de reproduzir a estrutura do centro catalítico desta enzima, também reproduzir a sua ação catalítica [9].

Embora muitos estudos realizados nos últimos 20 anos mostrem que metaloporfirinas em meio homogêneo apresentam um bom desempenho catalítico na oxidação de diferentes substratos orgânicos, outros estudos também mostram que elas também apresentaram algumas desvantagens associadas ao seu uso catalítico em meio homogêneo, tais como, dificuldade de recuperar o catalisador para posterior reuso, destruição oxidativa do catalisador, causada por choques que ocorrem entre as moléculas do complexo, inativação das espécies pela formação de espécies não catalíticas [10-14].

A imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos rígidos e inertes tem sido investigada como uma alternativa viável e muitas vezes de baixo custo, para minimizar os problemas apresentados pelo uso destes complexos em catálise homogênea, visto que, com o isolamento do centro metálico, devido à imobilização do complexo em um suporte rígido, os problemas referentes a reações bimoleculares que podem ocorrer em solução passam a ser minimizados, além de favorecer o processo de recuperação do catalisador do meio de reação e posterior reuso. A possibilidade de reutilização do catalisador permite também vislumbrar o futuro desenvolvimento de produtos tecnológicos a serem aplicados na área de catálise [15-16].

Além das vantagens citadas acima, os sólidos suportes onde as metaloporfirinas são imobilizadas, de certa forma podem também atuar como um mímico do envoltório

proteico do citocromo P-450. Caso isso ocorra estes sólidos podem conferir às metaloporfirinas maior estabilidade à destruição, visto que o complexo imobilizado pode ficar menos suscetível a interações bimoleculares e ataques oxidativos. Além disso, a presença do suporte pode levar a seletividades inusitadas nas reações de oxidação, provocada pela estrutura, composição, morfologia e textura do suporte [17-18].

I.1 - Citocromo P-450

A oxidação de substratos orgânicos é realizada em sistemas biológicos por diferentes classes de enzimas, tais como, desidrogenases, peroxidases, dioxigenases e monooxigenases. Dentre as monooxigenases se destaca o citocromo P-450 [8].

O citocromo P-450 é uma hemeproteína pertencente à família de enzimas heme-cisteinato que atua como monooxigenase e está presente em todas as formas de vida (plantas, animais, fungos e bactérias). Esta família de enzimas desempenha papel chave no processamento de compostos de origem endógena e exógena, convertendo-os em metabólitos hidroxilados, solúveis em água, os quais são facilmente excretados sem causar danos aos organismos vivos onde encontra-se presente [19-20].

Dentre as reações de oxidação de substratos orgânicos catalisadas pelo citocromo P-450 pode-se citar a hidroxilação, a epoxidacão, a N-oxidação, a N-desalquilação, S-desalquilação, dentre outras [8].

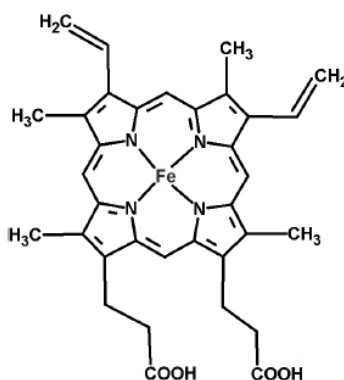
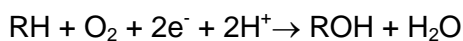


Figura 1: Estrutura da Ferro protoporfirina IX.

O citocromo P-450 possui como grupo prostético uma ferro (III) protoporfirina IX (Figura 1), onde o átomo de ferro encontra-se coordenado ao anel de porfirina, e uma das posições axiais tem como ligante axial um grupo cisteinato, resíduo do aminoácido cisteína da cadeia proteica, ligado ao ferro por meio do enxofre. A outra posição axial do íon Fe(III) encontra-se livre para a aproximação do substrato ou coordenada a uma molécula de solvente, possivelmente água. O grupo prostético protoporfirina IX presente nesta enzima é o sítio ativo responsável por suas propriedades catalíticas [19,21].

As enzimas dependentes do citocromo P-450 em condições fisiológicas catalisam a transferência de um átomo de oxigênio, proveniente do oxigênio molecular, para o substrato, levando a produtos oxigenados a partir de substratos que frequentemente são inertes (Equação 1), o segundo átomo de oxigênio é reduzido a uma molécula de água, utilizando para isto dois elétrons do NADPH [10,20].



Equação 1

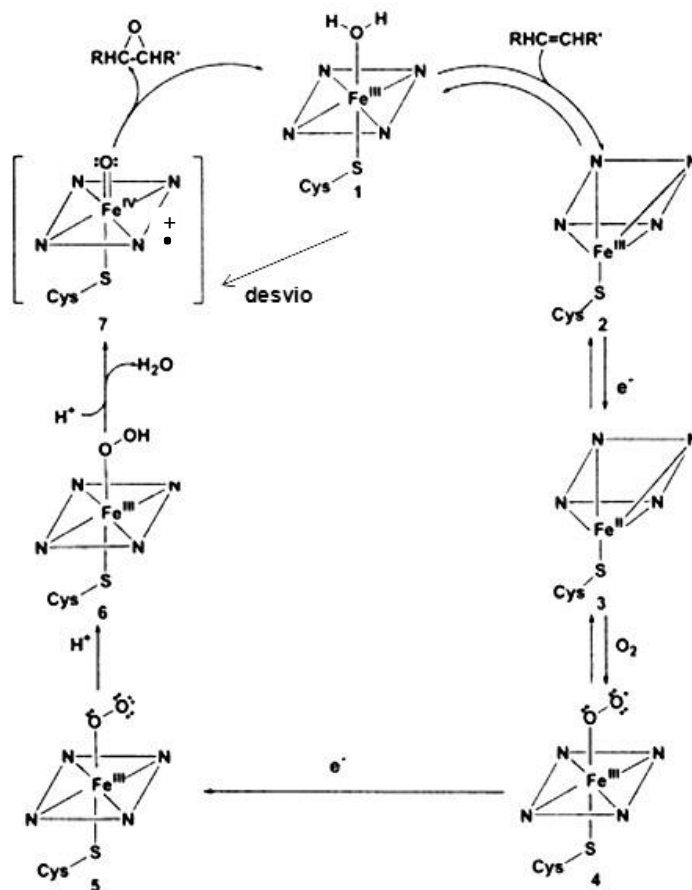


Figura 2: Ciclo catalítico para a hidroxilação de alcanos catalisada pelo citocromo P-450 (Figura retirada da referência [22]).

O ciclo catalítico proposto para o citocromo P-450 (Figura 2) se inicia com a aproximação do substrato orgânico (R-H) à enzima, com a saída de uma molécula de água, levando à transição de Fe (III) spin baixo para Fe (III) spin alto (**espécie 1 para 2**). Em seguida ocorre a redução de Fe (III) spin alto a Fe(II) spin alto fora do plano por meio da transferência de um elétron da enzima citocromo redutase (**espécie 2 para 3**). A ligação do dioxigênio a Fe(II) porfirina leva a formação da espécie 4, oxo porfirina Fe (III) spin baixo (**espécie 3 para 4**). Após a redução de um segundo elétron forma um complexo peroxo ferro (III) spin baixo que é uma espécie muito lábil (**espécie 5**). A adição de dois prótons ao complexo peroxo porfirina ferro (III) e a clivagem heterolítica da

ligação O-O leva a formação da água e da espécie catalítica ativa oxo-ferrilporfirina π cation ($\text{OFe}^{\text{IV}}\text{P}^{\bullet+}$) (**espécie 7**). Por fim a espécie ativa transfere o átomo de oxigênio para o substrato e retorna a espécie inicial (**espécie 1**) [10,19,22].

Na presença de oxidantes simples tais como PhIO , a **espécie 1** pode ser transformada diretamente na **espécie 7**. Esta etapa é nomeada de desvio do peroxo (“peroxo shunt”), porém a reação em meio biológico requer a ligação do dioxigênio e um agente redutor [19,22].

I.2– Porfirinas

Porfirinas são compostos macrocíclicos altamente conjugados que possuem quatro anéis pirrólicos unidos por pontes metínicas. Estas moléculas são formadas por 20 átomos de carbono e 4 átomos de nitrogênio, e em decorrência da alta conjugação eletrônica estabilizam como uma estrutura planar e quadrada com cavidade de aproximadamente 70 pm [21].

Porfirinas são compostos aromáticos segundo a Regra de Huckel, uma vez que apresentam um total de 22 elétrons π ($4n + 2 = 22$ elétrons π , sendo $n = 5$, um número inteiro), contudo, somente 18 destes elétrons π são considerados como componentes da deslocalização eletrônica, gerando um sistema aromático com $n = 4$ [21,23].

Porfirinas são compostos que desempenham importantes papéis em sistemas biológicos, como por exemplo, o transporte e o armazenamento de oxigênio promovido pela hemoglobina e mioglobina e o transporte de elétrons (promovido por citocromos). Além disso, podem auxiliar na oxidação de substratos orgânicos, nos sistemas catalíticos envolvendo monooxigenases como já foi discutido no exemplo do citocromo P-450 [20-21,23].

A Figura 3 mostra o esqueleto básico do anel porfirínico. Quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico são substituídos por grupamentos orgânicos, os anéis macrocíclicos resultantes são chamados de *meso*-porfirinas ou porfirinas *meso* substituídas. No entanto, quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17e 18 (carbonos β -pirrólicos) são substituídos, as porfirinas são denominadas de porfirinas β -substituídas.

Segundo Dolphin e Traylor [24] as porfirinas podem ser classificadas em três classes de acordo com a estrutura e o desempenho catalítico que apresentam:

As porfirinas de primeira geração apresentam o grupo fenila como substituinte nas posições *meso* do anel e um baixo desempenho catalítico em reações de oxidação, uma vez que estes grupos promovem fraca ativação eletrônica do anel e do centro metálico e não parecem estabilizar a espécie catalítica ativa. Além disso, o substituinte fenila

também não é eficiente para impedir a aproximação de anéis porfirínicos em solução e, portanto dimerização ou degradação bimolecular oxidativa das metaloporfirinas, prejudicando o uso destes compostos em catálise homogênea.

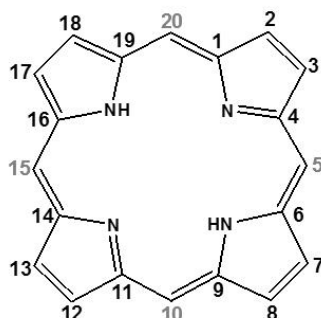


Figura 3: Representação esquemática do anel porfirínico.

As porfirinas de segunda geração apresentam substituintes eletronegativos e/ou volumosos nos grupos fenilas presentes nas posições *meso* do anel (posições 5, 10, 15 e 20 - Figura 3). A presença de grupos eletronegativos evita ataques eletrofílicos ao anel porfirínico, estabilizando a espécie catalítica ativa, melhorando a eficiência catalítica destes complexos. Além disso, a presença de grupamentos volumosos nestas posições impede interações bimoleculares que levam a desativação do catalisador pela formação de espécies diméricas, além de destruição do anel pela aproximação e ataque de espécies oxidantes em solução (como por exemplo uma espécie ferroporfirina ativada). Sendo assim, a presença de tais grupamentos provoca uma melhora no desempenho catalítico.

Por fim, as porfirinas de terceira geração apresentam substituintes eletronegativos ou volumosos nas posições β -pirrólicas do anel. A introdução de substituintes volumosos diretamente no macrociclo em vez de nos substituintes fenila das posições *meso* altera a sua conformação estrutural, e estas passam a adotar geralmente a forma de sela (Figura 4) [25-26]. Esta distorção minimiza as interações intermoleculares entre os substituintes das posições β -pirrólicas e os substituintes em *orto* e *meta* dos anéis *meso*. Dessa forma a cavidade do anel fica estericamente menos protegida do que no caso das porfirinas de primeira e de segunda geração, que são aproximadamente planas, o que, dependendo do substituinte no grupo fenila, pouco protege o anel de interações bimoleculares, podendo levar à diminuição do desempenho catalítico.

Sendo assim, as diferentes gerações de porfirinas foram desenvolvidas visando prevenir interações bimoleculares que levem a formação de dímero μ -oxo e também à destruição do anel por oxidação, dando origem a catalisadores mais robustos.

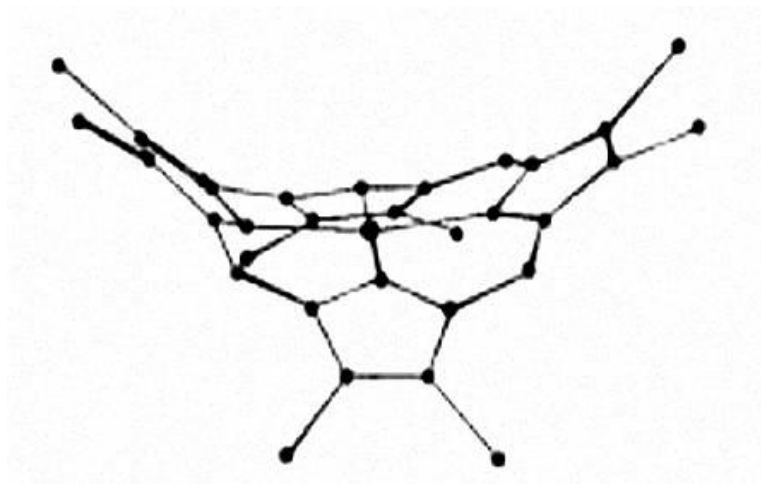


Figura 4: Representação esquemática de porfirinas de terceira geração distorcidas na forma de sela [26].

A coordenação de um íon metálico aos átomos de nitrogênio pirrólicos das porfirinas base livre, dá origem às denominadas metaloporfirinas (MP), e conseqüentemente a um aumento na simetria da molécula que passa de D_{2h} para D_{4h} [23,27].

1.3 – Metaloporfirinas sintéticas como catalisadores em processos de oxidação

A catálise desempenha um papel fundamental na indústria química, uma vez que a maioria das sínteses industriais aplicadas na atualidade requer catalisadores. Sendo assim, novos catalisadores vêm sendo desenvolvidos, e novos processos catalíticos sendo investigados, buscando minimizar impactos ambientais, pois se sabe que processos químicos baseados em reações estequiométricas tendem a gerar muito mais resíduos do que as reações catalíticas [28-29].

Dentre as reações catalíticas amplamente realizadas pela indústria química pode-se destacar a oxidação de alcanos e alcenos, que será melhor discutido a seguir, devido ao amplo interesse industrial de seus produtos de oxidação. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos na oxidação destes substratos orgânicos sob condições brandas de reação ainda é um grande desafio, especialmente na oxidação de hidrocarbonetos saturados, que mostram baixa reatividade em decorrência da alta energia de ativação das ligações covalentes C-H. Sendo assim, poucos sistemas têm capacidade de reagir com alcanos em condições brandas [17].

Como em sistemas biológicos o citocromo P-450 atua eficientemente como catalisador em diversas reações de oxidação, dentre elas a hidroxilação de alcanos e epoxidação de alcenos [17], intensas pesquisas vem sendo desenvolvidas na academia no desenvolvimento de catalisadores que conduzam aos produtos de oxidação de

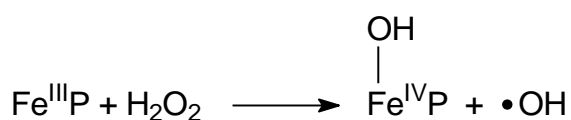
alcanos e alcenos de interesse industrial, com seletividade e sob condições brandas de reação, a temperatura e pressão ambiente, mimetizando a ação do citocromo P-450 [5,30].

Metaloporfirinas sintéticas, principalmente complexos de Fe(III) e Mn(III) são catalisadores altamente eficientes e seletivos na oxidação de substratos orgânicos, tais como, alcenos, alcanos, corantes, dentre outros. Na presença de oxidantes como o iodosilbenzeno (PhIO), *terc*-butil-hidroperóxido (*t*-BuOOH), peróxido de hidrogênio (H₂O₂), dentre outros [10,19,31], mimetizam a ação de sistemas biológicos catalíticos tais como o citocromo P-450 [10,19-20,24,32-35]. Desta forma, se prestam ao desenvolvimento de sistemas de reações de interesse industrial sob condições brandas [8,10,19,35-36], com maior eficiência e seletividade, de forma a minimizar possíveis impactos ambientais causados pela geração de resíduos.

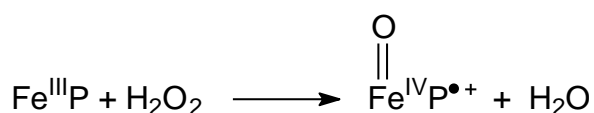
Como já discutido, processos de oxidação utilizando MP sintéticas como catalisadores, e doadores de oxigênio, tais como PhIO, envolvem a formação de uma espécie catalítica ativa de alta valência ferro(IV)oxo porfirina radical π -cátion (OFe^{IV}P^{•+}) ou manganês(V)oxo porfirina (OMn^VP) que se acredita ser a espécie responsável pela atividade catalítica que estes sistemas apresentam [19,37].

Quando os doadores de oxigênio contêm somente um átomo de oxigênio ligado a um bom grupo de saída, a exemplo do PhIO, a transferência do átomo de oxigênio para as metaloporfirinas e a formação da espécie ativa de alta valência ocorre facilmente, porém quando os oxidantes contêm dois átomos de oxigênio (O-O), a exemplo do peróxido de hidrogênio, dois modos de clivagem da ligação são possíveis (homolítica e heterolítica).

A clivagem homolítica (Equação 2) dá origem a uma espécie, Fe^{IV}(OH)P, que é incapaz de abstrair o átomo de hidrogênio do substrato e oxidá-lo, além de levar a formação da espécie radicalar •OH. No entanto, a clivagem heterolítica (Equação 3) leva a formação da espécie catalítica ativa de alta valência (O=Fe^{IV}P)^{•+}, a qual abstrai eficientemente o átomo de hidrogênio do substrato, oxidando-o [20,38].



Equação 2



Equação 3

O primeiro trabalho publicado usando MP sintéticas como catalisadores de oxidação na presença de doadores de oxigênio simples (PhIO) mimetizando o sistema biológico citocromo P-450, foi desenvolvido por Groves e colaboradores [5] em 1979, o qual utilizou uma MP de primeira geração, a $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{Cl}$ como catalisador na epoxidação de alcenos e hidroxilação de alcanos. Este trabalho foi um marco na catálise envolvendo MP, visto que mostrou o uso de compostos sintéticos mimetizando a ação catalítica de enzimas monooxigenases dependentes do citocromo P-450 [19-20].

Sistemas catalíticos homogêneos baseados em MP atuam seletivamente na produção de uma variedade de compostos industrialmente importantes tais como álcool e epóxidos, contudo dependendo da estrutura da porfirina, a utilização em larga escala é limitada por diversos fatores, tais como, a estrutura do anel da MP, solubilidade no meio de reação, desativação por degradação oxidativa (Figura 5), envolvimento do complexo em reações secundárias (tal como dimerização) e dificuldade de recuperação da MP do meio de reação para posterior reuso [19-20,24,33,39].

A Figura 5 mostra que a espécie catalítica ativa (Figura 5a) pode levar a formação do álcool de interesse (Figura 5b) ou promover ataque oxidativo a outra espécie no meio de reação, como o PhIO, desativando o oxidante (Figura 5c) ou ainda a outra molécula de MP ainda não ativada destruindo-a (Figura 5d) [39-40].

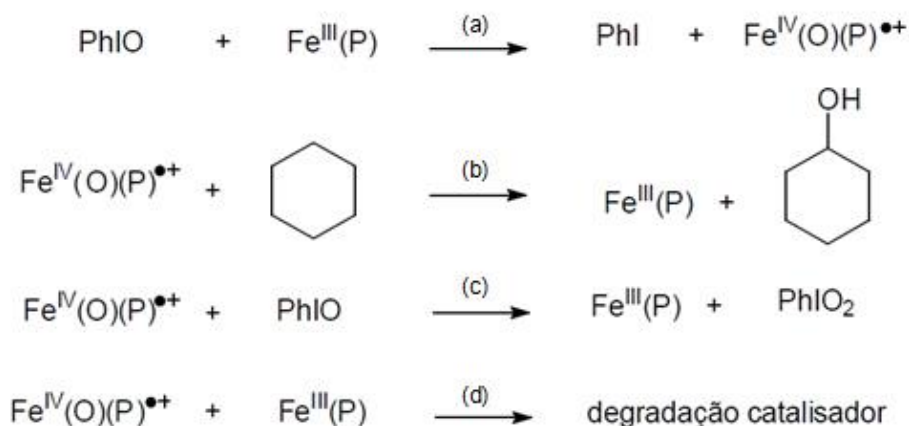


Figura 5: Mecanismo simplificado para a hidroxilação do cicloexano por PhIO e Fe(III) porfirina e possíveis reações competitivas [39-40].

Tais problemas limitam o uso de MP de maneira mais abrangente, tornando a proposta de utilização em processos catalíticos homogêneos muitas vezes economicamente inviáveis.

Visando minimizar tais problemas, nos últimos 30 anos, duas estratégias vêm sendo investigadas na pesquisa acadêmica: a síntese de novas estruturas porfirínicas que sejam resistentes à degradação oxidativa e também apropriadas a evitar dimerizações indesejáveis [24,35] e a heterogenização de MP em diferentes suportes orgânicos ou

inorgânicos, rígidos e inertes (tais como, sílica gel, argilas, compostos lamelares sintéticos e zeólitas), que evitem a interação entre moléculas de MP prevenindo a desativação do catalisador por dimerização ou degradação oxidativa, além da possibilidade de promover seletividade diferenciada em função da estrutura, composição, morfologia e textura do suporte [17,41-42]. A imobilização da MP em um suporte pode inclusive levar à melhora no desempenho catalítico, visto que a solubilidade da MP não é relevante na catálise de fase heterogênea. O desenvolvimento de sólidos a partir da heterogenização de MP em diferentes suportes pode levar ainda à fácil recuperação do catalisador do meio de reação para posterior reuso [18,24,34,36,41,43-44].

Visando mostrar o crescente interesse acadêmico no desenvolvimento de catalisadores de fase heterogênea contendo metaloporfirinas imobilizadas foi realizada uma análise bibliométrica utilizando-se o site de busca Science Direct. As palavras chaves utilizadas para a pesquisa foram *porphyrins*, *immobilization* e *catalyst*, sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos no período de 1978 a 2014.

A Figura 6 mostra o gráfico do número de artigos publicados por ano, o qual mostra claramente o crescente número de artigos nos últimos anos, mostrando o grande interesse na área.

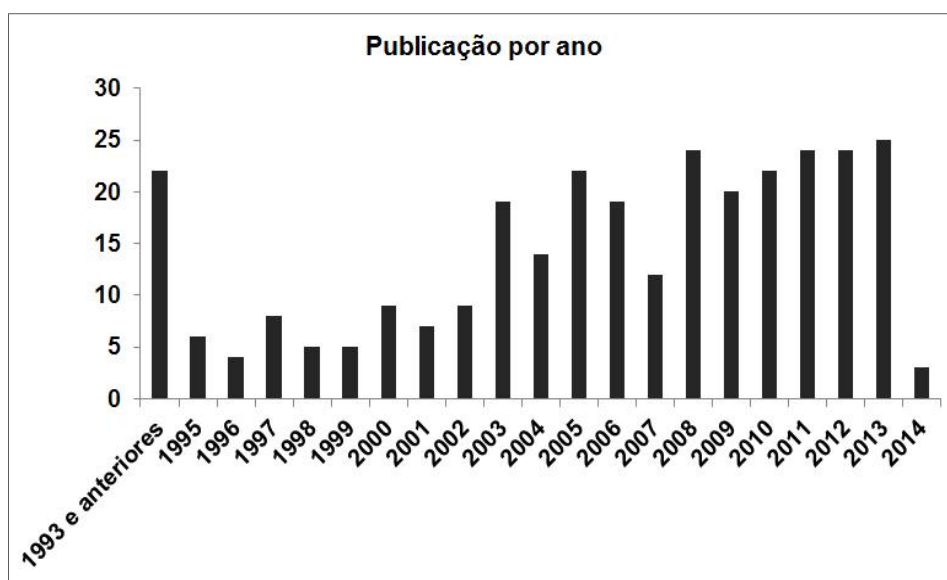


Figura 6: Artigos publicados por ano utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves *porphyrins*, *immobilization* e *catalyst*, sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.

Dentre os artigos publicados envolvendo metaloporfirinas imobilizadas como catalisadores, os países que se destacaram foram o Brasil e a China com o maior número de artigos publicados (Figura 7).

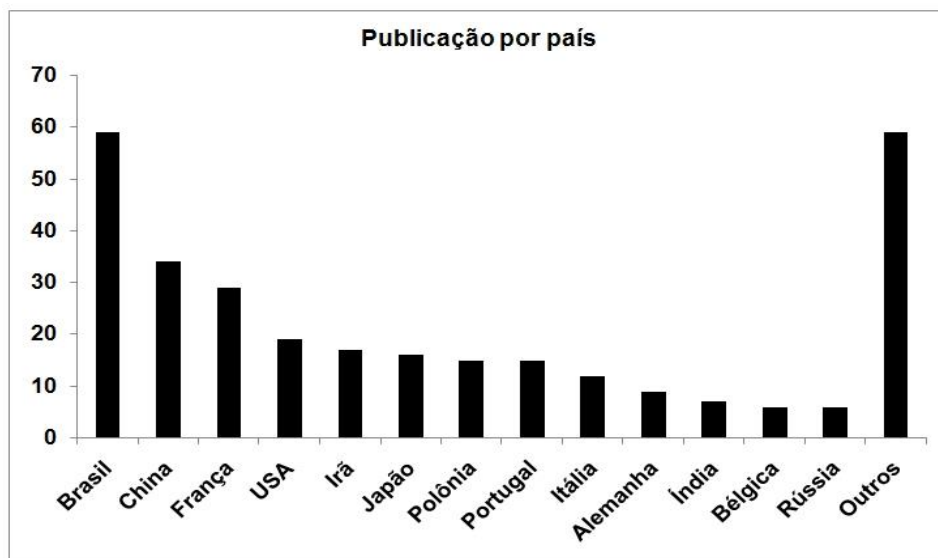


Figura 7: Países que mais publicaram na pesquisa realizada utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves: *porphyrins*, *immobilization* e *catalyst*, sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.

A Figura 8 mostra que o grupo de Bioinorgânica e Catálise da UFPR representam 9 % da produção mundial envolvendo metaloporfirinas imobilizadas como catalisadores e 46 % da produção nacional, o que incentiva o grupo no desenvolvimento de novos catalisadores para processos heterogêneos de catálise, uma vez que, diante do exposto na Figura 8 o grupo de pesquisa pode ser considerado um grupo referência na catálise heterogênea envolvendo metaloporfirinas tanto no cenário nacional quanto mundial.

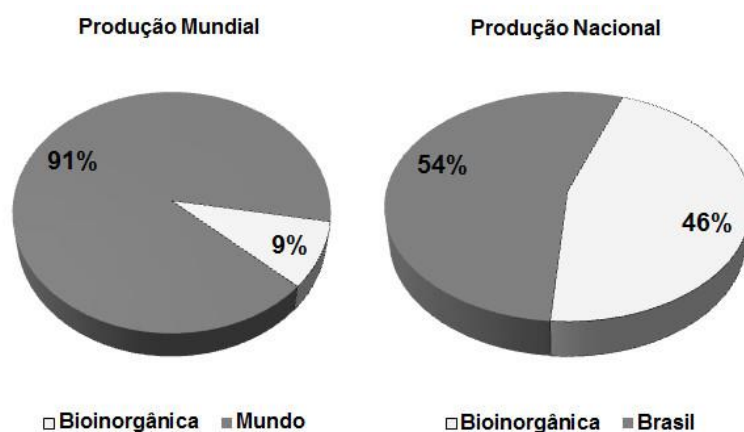


Figura 8: Posição do grupo Bioinorgânica e Catálise na pesquisa realizada utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves *porphyrins*, *immobilization* e *catalyst*, sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.

Dentre os suportes que foram utilizados para imobilização de metaloporfirinas (Figura 9) destaca-se a sílica com o maior número de artigos publicados, pois é um material relativamente barato, de fácil preparação a partir da metodologia sol-gel, além de mostrar-se inerte nas condições em que as reações catalíticas são realizadas. Sendo assim, o interesse no desenvolvimento de suportes magnéticos a partir do revestimento de magnetita com sílica despertou a atenção para a imobilização de metaloporfirinas e posterior utilização na catálise, pois além de permitir a fácil recuperação do catalisador do meio de reação, dentre os 303 artigos encontrados na pesquisa apenas quatro deles envolvem a imobilização de metaloporfirinas em magnetita revestida com sílica, dentre os quais um deles envolve parte do trabalho apresentado nesta tese (Capítulo 1).

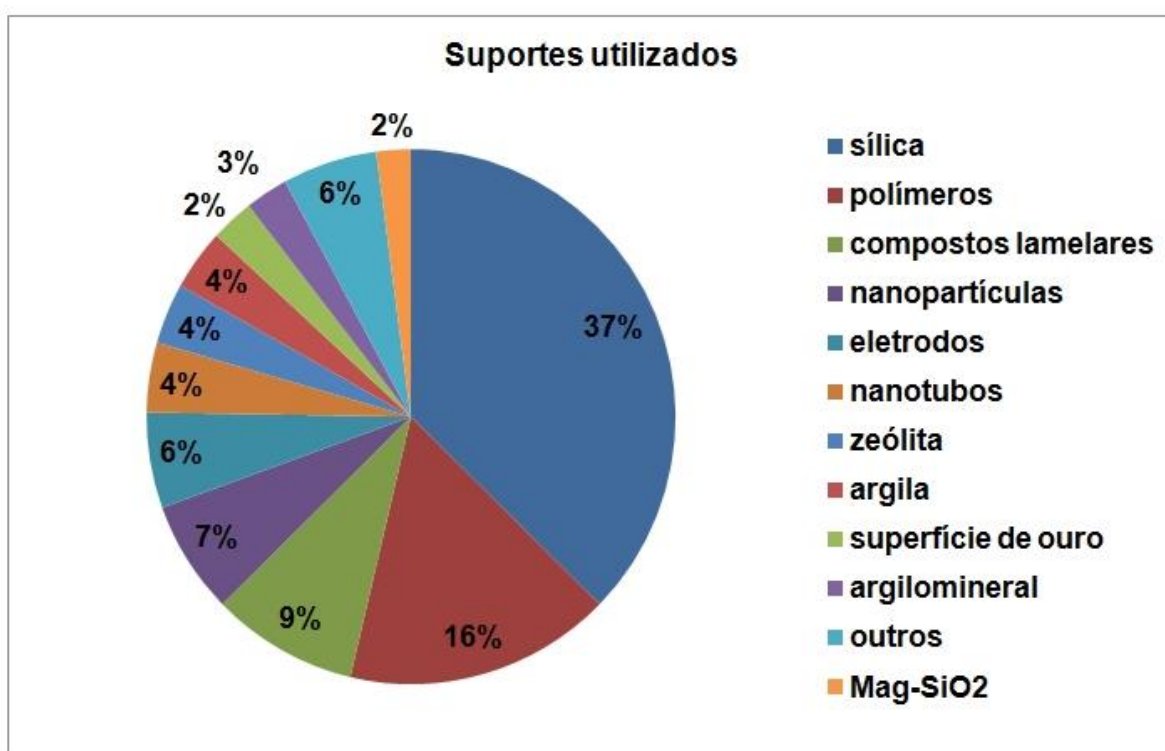


Figura 9: Suportes utilizados utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves *porphyrins*, *immobilization* e *catalyst*, sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.

Dentre os metais mais utilizados nestes estudos para a metalação das diferentes porfirinas, destacam-se o ferro e o manganês (Figura 10) uma vez que manganês porfirinas e ferroporfirinas mostram reconhecida atividade catalítica mimetizando a ação de sistemas biológicos.

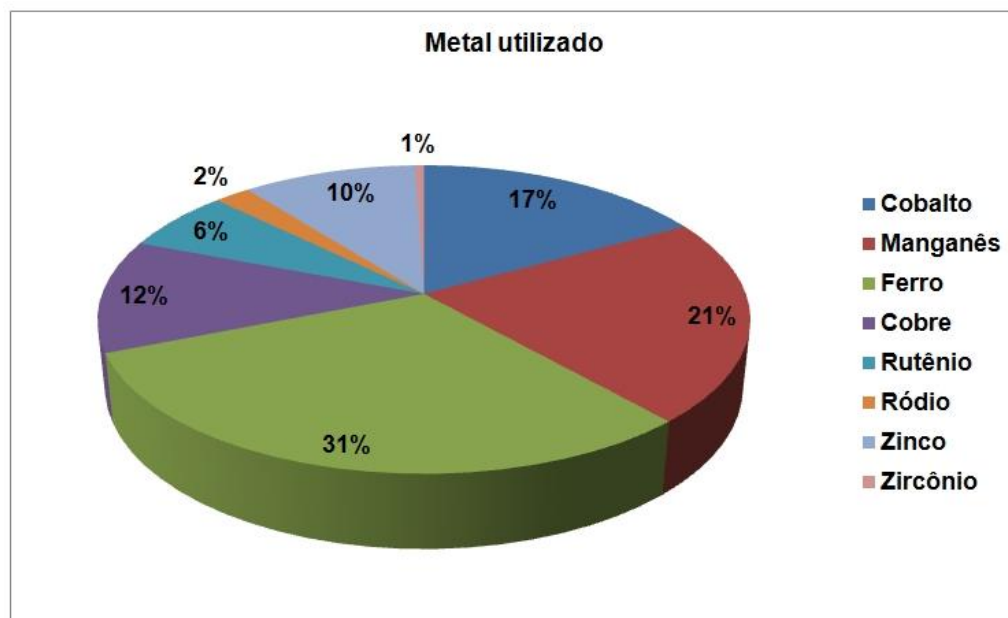


Figura 10: Metais mais utilizados no centro metálico das porfirinas na pesquisa realizada utilizando o site de busca Science Direct e as palavras chaves *porphyrins*, *immobilization* e *catalyst*, sendo a busca realizada apenas no resumo, palavras-chave e título obtendo-se um total de 303 artigos. Os artigos do ano de 2014 foram contabilizados somente no mês de janeiro.

I.4– Oxidação de Alcenos

Os epóxidos, produtos da oxidação seletiva de alcenos, são intermediários altamente úteis na manufatura de produtos comerciais importantes tais como: poliuretano, poliamida, resinas epóxi, poliésteres, lubrificantes, dentre outros [32,45].

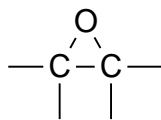
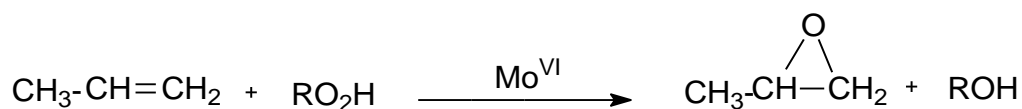


Figura 11: Estrutura básica de um epóxido.

A versatilidade e utilidade dos epóxidos ou oxiranos advêm da sua constituição como anel de três membros, formado por um átomo de oxigênio unido a dois átomos de carbono (Figura 11). Estes éteres cíclicos são altamente reativos em consequência da elevada tensão do anel de três membros, os quais se rompem facilmente mesmo em condições brandas, o que permite sua utilização em um grande número de reações de interesse industrial [46].

Dentre os processos de produção de epóxido atuais, destaca-se a epoxidação catalítica desenvolvida e patenteada pela HALCON [47-48] e ARCO [15,49], onde o óxido

de propileno é manufaturado em larga escala a partir da epoxidação do propeno utilizando *terc*-butil-hidroperóxido ou etil-benzeno-hidroperóxido como oxidante e um catalisador de fase homogênea de molibdênio (VI), (Equação 4) [15-16,47]. A desvantagem desta metodologia é o elevado custo de implementação do processo, além da formação do subproduto (álcool), fazendo necessária uma metodologia de separação.

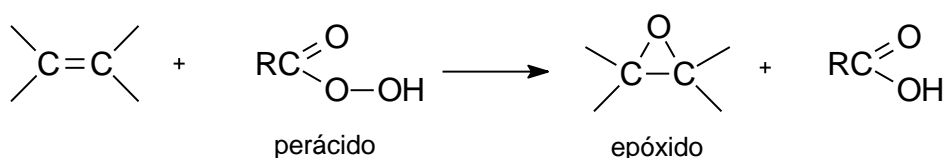


Equação 4

Por outro lado, a companhia Shell desenvolveu um processo catalítico para a obtenção do óxido de propileno, utilizando um sólido para processo heterogêneo de catálise, de titânio (IV) imobilizado em sílica ($\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{SiO}_2$), e etil-benzeno-hidroperóxido como oxidante [15-16]. Embora apresente a vantagem de recuperação para posterior reuso do catalisador, esta metodologia ainda mostra os mesmos inconvenientes da metodologia da HALCON.

A empresa BASF patenteou o método de epoxidação em catálise de fase homogênea utilizando um complexo de Mo(VI) e perácido como oxidante [50-51].

A epoxidação com perácidos é ainda o método mais utilizado na indústria para obtenção de epóxidos, sendo aplicados na epoxidação de olefinas, óleos vegetais, ésteres e ácido insaturados, polímeros naturais e sintéticos, onde o perácido (Equação 5) transfere um átomo de oxigênio para o alceno formando o epóxido. Contudo, a utilização destes perácidos como oxidantes mostra algumas desvantagens, tais como: a) produção de uma molécula de ácido carboxílico como subproduto para cada molécula de epóxido produzida, o que torna necessária sua separação e reciclagem, b) os perácidos são materiais potencialmente explosivos o que requer cuidados no manuseio e c) problema da abertura do anel do epóxido por água, gerando o vic-diol, catalisado pelo perácido [15].



Equação 5

A ampla aplicação de epóxidos pela indústria confere considerável importância no desenvolvimento de novos catalisadores e novas metodologias mais eficientes e mais

ambientalmente limpas que as metodologias atualmente utilizadas pela indústria, para a sua produção.

Dentre os compostos que vêm sendo pesquisados na academia para a produção catalítica seletiva e eficiente de epóxidos, destacam-se as metaloporfirinas sintéticas. Tais pesquisas foram baseadas principalmente na obtenção de compostos que pudessem mimetizar a atividade catalítica do citocromo P-450, que em diferentes sistemas biológicos, atua como catalisador em reações de oxidação diversas, inclusive as de epoxidação [10,20-21,23,52-55].

A seletividade dos catalisadores metaloporfirínicos em reações de epoxidação depende tanto da espécie catalítica responsável pela oxidação, quanto do substrato. As espécies catalíticas ativas ($\text{OFe}^{\text{IV}}\text{P}^{\bullet+}$ ou $\text{OMn}^{\text{V}}\text{P}$) são eletronicamente deficientes em elétrons, aptas a capturar elétrons, reagindo com os alcenos sob um mecanismo concertado de epoxidação [20,56].

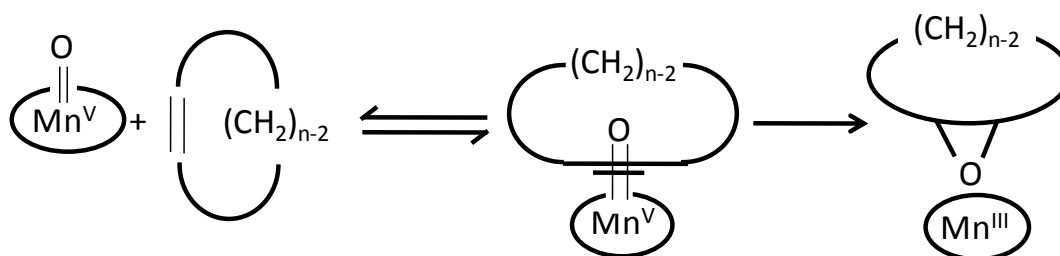


Figura 12: Proposta de mecanismo concertado de epoxidação envolvendo metaloporfirinas como catalisadores [56].

Por meio de um mecanismo concertado (Figura 12), a espécie cataliticamente ativa de alta valência reage via ataque eletrofílico à dupla ligação do alceno, onde o átomo de oxigênio desta espécie é transferido para o alceno por meio de um estado de transição envolvendo um anel contendo três átomos, o ligante oxo e os dois carbonos da dupla ligação, levando à formação do epóxido de interesse [56-57].

Na oxidação de alcenos pode ainda ocorrer uma reação secundária, denominada como oxidação alílica por um mecanismo radicalar, onde pode haver competição entre os grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ do alceno pela espécie ativa de alta valência ($\text{OFe}^{\text{IV}}\text{P}^{\bullet+}$ ou $\text{OMn}^{\text{V}}\text{P}$) [56]. O mecanismo para a oxidação alílica (Figura 13) envolve duas etapas, onde primeiramente a oxometaloporfirina abstrai o átomo de hidrogênio do grupo $\text{C}-\text{H}$ alílico do alceno, formando um radical alílico, em seguida os radicais formados podem recombinar e formar o produto alílico, regenerando o catalisador metálico ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$) que retorna para atuar em um novo ciclo [56-57].

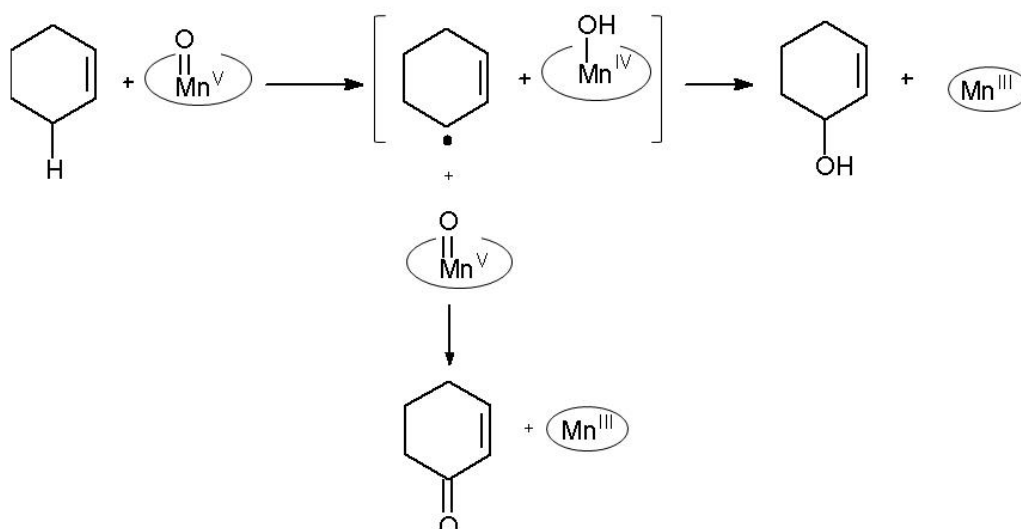


Figura 13: Proposta de mecanismo de oxidação alílica envolvendo metaloporfirinas como catalisadores (modificada da referência [57]).

I.5- Oxidação de alcanos

Hidrocarbonetos saturados estão entre os principais produtos da indústria petroquímica e são largamente usados como solventes e combustíveis. Contudo seu uso como material bruto é ainda um desafio na indústria química, pois embora estes sejam rapidamente oxidados até total combustão à temperaturas elevadas, estão entre as moléculas mais difíceis de sofrer oxidação seletiva a produtos tais como álcool e cetona, em temperaturas baixas. Sendo assim, há um grande interesse industrial na busca por novas metodologias e novos catalisadores que sejam eficientes e seletivos na oxidação destes compostos [17,39].

A oxidação de alcanos cíclicos e lineares é realizada eficientemente em organismos vivos pela ação da enzima citocromo P-450, o que é surpreendente uma vez que a oxidação de alcanos lineares requer muita energia, pois a energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares diminui de 104; 95,2 e 91 kcal mol⁻¹ para carbonos primário, secundário e terciário, respectivamente [17]. Sendo assim, ainda há poucos relatos na literatura onde alcanos lineares foram oxidados seletivamente na posição 1 [17,58].

O desenvolvimento de um método eficaz para oxidar ligações C-H de alcanos é de grande importância sob o ponto de vista de aspectos industriais e sintéticos. Em particular destaca-se o grande interesse industrial na obtenção dos produtos de oxidação do cicloexano (cicloexanol e cicloexanona) (Figura 14) os quais são utilizados na produção de fibras têxteis de Nylon 6 e Nylon 6,6 pela Dupont. Porém, o processo industrial utilizado requer condições de pressão e temperatura que não são brandas (~15

bar e $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) e sal de cobalto (II) como catalisador. Estas condições levam a um rendimento de apenas 4 % de álcool e cetona, com 80 % de seletividade (álcool + cetona), sendo os outros 20 % referentes a subprodutos tais como, ácido *n*-butírico, ácido *n*-valérico e ácido adípico que são provenientes da oxidação do álcool e da cetona formados no processo [17,39].

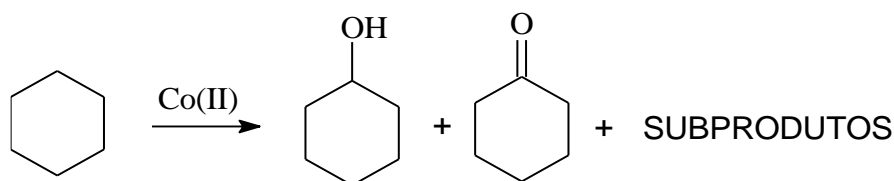


Figura 14: Reação de oxidação do cicloexano utilizando catalisador de cobalto.

Tem-se observado que o uso de metaloporfirinas como catalisadores na oxidação do cicloexano favorece a formação dos produtos álcool e cetona em condições brandas [19,35]. Nesta condição não são formados os subprodutos observados na catálise com compostos de cobalto [9]. Tal comportamento fica melhor evidenciado por meio do mecanismo da reação de oxidação envolvendo metaloporfirinas (Figura 15).

Inicialmente ocorre a formação da espécie ativa ($\text{Mn}^{\text{V}}\text{OP}$) que se dá pela interação entre a manganês porfirina e o PhIO, o qual transfere o átomo de oxigênio ao centro metálico [33,44,59-61].

A (Figura 15) mostra o mecanismo de oxidação do cicloexano utilizando manganês porfirina como catalisador, onde a primeira etapa envolve a abstração de um átomo de hidrogênio da ligação C-H do substrato pela espécie catalítica metaloxo, levando a formação de um radical alquila e uma hidroxometaloporfirina em uma gaiola de solvente ($\text{R}^{\bullet} + \text{Mn}^{\text{IV}}(\text{OH})\text{P}$). Na segunda etapa, a hidroxometaloporfirina pode transferir a hidroxila para o radical alquila, dentro da gaiola de solvente, formando o álcool e regenerando o catalisador metálico ($\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$). Entretanto, pode ocorrer uma reação competitiva à hidroxilação, onde o radical orgânico (R^{\bullet}) escapa da vizinhança da espécie intermediária (gaiola do solvente) para a solução e interage com outra molécula da espécie ativa ($\text{Mn}^{\text{V}}\text{OP}$), levando a formação de cetona [33,44,59-61].

Quando em sistema homogêneo a cicloexanona pode ainda ser originada da reoxidação do álcool, o qual permanece na vizinhança e pode atuar como substrato [35,62]. Contudo em catálise de fase heterogênea a estrutura e polaridade do suporte podem ser inapropriadas para a permanência de álcool na vizinhança da espécie catalítica ativa, prevenindo assim a sua reoxidação a cetona, levando a um aumento na seletividade para a formação de álcool.

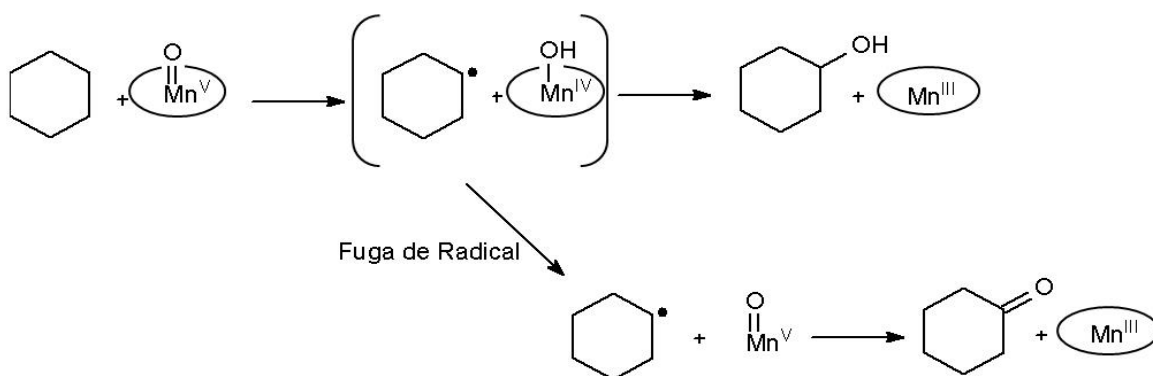


Figura 15: Proposta de mecanismo de oxidação do cicloexano (modificado da referência [33]).

I.6– Degradação de corantes

Os problemas ambientais têm se tornado cada vez mais preocupantes em decorrência do crescimento populacional e da produção industrial, o que altera significativamente a qualidade do ar, solo e água [63].

A contaminação de águas naturais com corantes destaca-se como um dos principais problemas de grande preocupação ambiental, uma vez que estes compostos vêm sendo amplamente utilizados em muitas indústrias, tais como têxtil, couro, cosméticos, papel, plástico, farmacêutica, alimentícia, dentre outras [64-65]. Destaca-se a indústria têxtil por gerarem grandes volumes de efluentes provenientes da baixa fixação de corantes nos tecidos no processo de tingimento das fibras, onde aproximadamente 15 % da produção de corantes são descartados como efluentes [64,66].

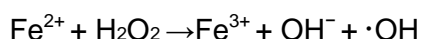
O descarte de efluentes gerado pela indústria têxtil em rios e lagos sem tratamento adequado, representa uma séria ameaça à vida aquática e humana, além de interferir na absorção de luz solar pelas plantas aquáticas, devido à intensa cor dos corantes, prejudicando a atividade fotossintética [64,66]. Adicionalmente há relatos na literatura referente à mutagenicidade, carcinogenicidade e toxicidade destes compostos [66-68]. Tais problemas despertam o interesse acadêmico no desenvolvimento de metodologias que minimizem o impacto ambiental causado pelos efluentes industriais.

Dentre as metodologias adotadas pela indústria para o tratamento de efluentes estão os processos biológicos, tal como, lodos ativados. Este processo consiste na agitação do efluente na presença de microorganismos, porém corantes tais como corantes azo, que mostram baixa reatividade, são resistentes à degradação microbiológica [63,69].

Dentre os processos químicos de oxidação, tem-se o tratamento com ozônio, que pode ser bem eficaz na remoção da cor dos efluentes, porém levam a baixa taxa de mineralização, oxidação completa do corante a dióxido de carbono e água, além de levar

a geração de poluentes secundários que podem ser mais tóxicos que os compostos de partida [70].

Processos oxidativos avançados (POAs) têm mostrado maior eficiência, inclusive na oxidação de substratos mais resistentes, além de serem mais baratos que os lodos ativados. Este processo envolve a geração de espécies radicalares, principalmente radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$). Dentre os (POAs) mais comumente utilizados são aqueles baseados na reação Fenton e Foto-Fenton, que utilizam uma mistura de H_2O_2 e Fe(II) , onde o Fe(II) é oxidado a Fe(III) , Equação 6, levando a formação do radical hidroxila responsável pela oxidação da molécula de corante [69-72].



Equação 6

Esta metodologia não envolve o uso de reagente químico prejudicial ao meio ambiente o que é ambientalmente amigável. A geração de radical hidroxila pode ocorrer em meio homogêneo ou heterogêneo e em sistemas irradiados ou não [69-70].

O desenvolvimento de novos catalisadores e novas metodologias adequados ao tratamento de efluentes tem sido objeto de grande interesse nos últimos anos devido ao aumento da conscientização das regras ambientais e da maior regulamentação e penalidades. Sendo assim, devido à capacidade oxidativa comprovada de catalisadores metaloporfirínicos em diferentes substratos orgânicos, tanto em solução [5,36,73] quanto imobilizados em suportes inorgânicos [6,74-75], mais recentemente MP vem sendo investigadas também na degradação de corantes, tais como: laranja disperso 3, alaranjado de metila, dentre outros [31,76-77].

No processo de degradação oxidativa de corantes, considerando a preocupação com a proteção ambiental, o peróxido de hidrogênio é um oxidante desejável, pois não gera resíduos tóxicos e sob condições adequadas pode levar à completa mineralização do corante a CO_2 e água.

II – Objetivos

II.1 – Objetivo geral

Imobilização de metaloporfirinas de ferro e manganês, com reconhecida atividade catalítica, em reações de oxidação de substratos orgânicos, em sílica obtida por diferentes metodologias para a obtenção de sólidos adequados a catálise heterogênea.

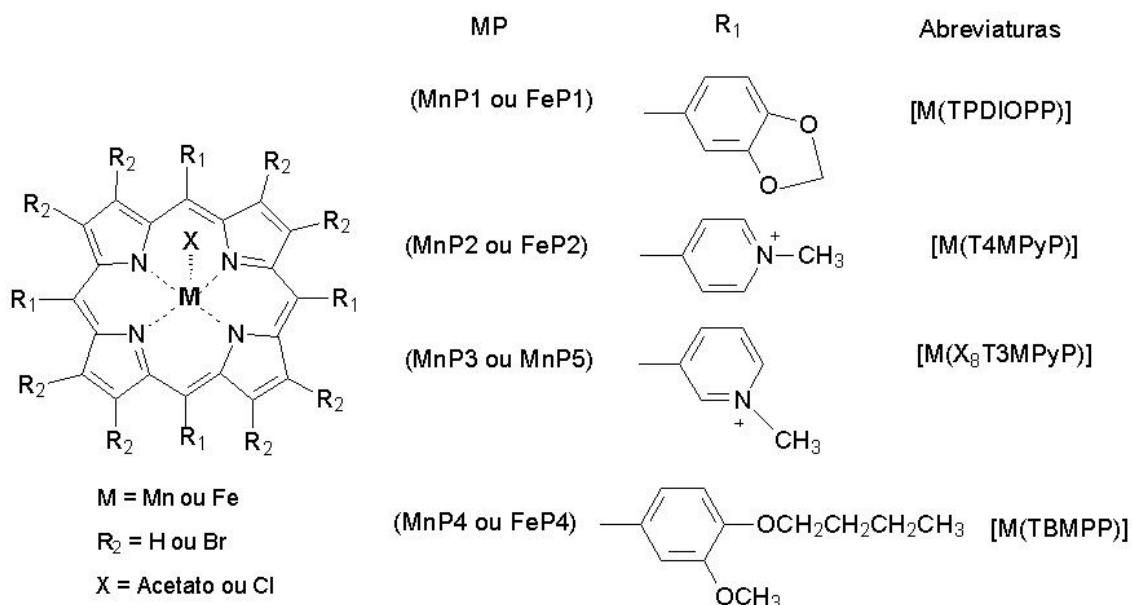


Figura 16: Estrutura das porfirinas base livre utilizadas neste trabalho: **H₂P1**, [H₂(TPDIOPP)] - [5,10,15,20-tetrakis(1,3-benzodioxol)porfirina], **H₂P2**, [H₂(T4MPyP)]Cl₄ - cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(4-metilpiridil)porfirina], **H₂P3**, [H₂(Br₈T3MPyP)]Cl₄-cloreto de [5,10,15,20-tetrakis(3-metilpiridil)-β-octabromo porfirina], **H₂P4**, [H₂(TBMPP)] - [5,10,15,20-tetrakis(4-butoxi-3-metoxifenil)porfirina] e **H₂P5**, [H₂(T3MPyP)]Cl₄ - cloreto de [5,10,15,20 – tetrakis (3-metilpiridil)porfirina].

II.2 – Objetivos específicos

- 1) Imobilizar e caracterizar MP (Figura 16) em partículas de magnetita revestida com sílica de tal forma a obter sólidos magnetizados que apresentem atividade catalítica em reações de oxidação de substratos orgânicos e sejam facilmente recuperados com a aproximação de um campo magnético externo para posterior reuso.
- 2) Imobilizar e caracterizar MP (Figura 16) em sílica comercial e/ou obtida *in situ*, pelo processo sol-gel (não hidrolítico e hidrolítico em meio básico) e investigar a atividade catalítica de oxidação.
- 3) Investigar a atividade catalítica dos sólidos sintetizados em reações de oxidação dos

substratos cicloocteno, cicloexeno e cicloexano usando como oxidante o PhIO.

- 4) Investigar a atividade catalítica dos sólidos sintetizados em reações de oxidação do corante verde brilhante usando peróxido de hidrogênio como oxidante.
- 5) Investigar a capacidade de reuso dos catalisadores na oxidação do cicloocteno e do corante Verde Brilhante.
- 6) Estudar as propriedades eletroquímicas de oxirredução de algumas porfirinas e metaloporfirinas por voltametria cíclica e espectroeletroquímica na região do UV-Visível.

III – Materiais e métodos

III.1 – Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados neste trabalho apresentavam grau comercial ou analítico sendo empregados sem tratamento prévio ou tratados quando necessário. Após o uso, todos os reagentes foram descartados em recipientes apropriados para posterior tratamento para reutilização ou descarte final.

Todos os reagentes utilizados estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Reagentes e solventes utilizados.

Composto	Observação
Acetato de manganês tetra-hidratado [Mn(CH ₃ COO) ₂].4H ₂ O	CRQ (99 %)
Acetona	Vetec (99,5 %)
Acetonitrila	Synth P.A. – A.C.S. (99,5 %)
Ácido Acético	Synth
Ácido Clorídrico (HCl)	Synth P.A. – A.C.S. (36,5 %)
Ácido propiônico	Acros
Alumina neutra	Carlo Erba
Brometo de potássio (KBr)	Aldrich 99 % puro
Cicloexano	Synth (99 %)
Cicloexeno	Aldrich (99,5 %)
Cicloocteno	Aldrich (95 %)
Cloreto férrico hexa-hidratado (FeCl ₃ •6H ₂ O)	Vetec (99 %)
Cloreto ferroso tri-hidratado (FeCl ₂ •3H ₂ O)	Aldrich (99 %) (armazenado sob argônio em frasco Schlenk)
Cloreto de manganês tetra-hidratado (MnCl ₂ •4H ₂ O)	Merck
Cloreto de silício (SiCl ₄)	Synth
Clorofórmio (CHCl ₃)	Vetec P.A. – A.C.S. (99,8 %)
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	Vetec – HPLC 99,9 %
N,N - Dimetilformamida	P.A. (99,8 %)
Etanol	Vetec (95 %)
Etanol anidro	Synth
Éter etílico	Synth

Heptano	Aldrich, 99 % puro
Igepal CO-520 (Nonil fenil éter de polioxietileno – 4 – $(C_9H_{19})C_6H_4(OCH_2CH_2)_nOH$ n~5)	Merck
Iodosilbenzeno (C_6H_5IO)	96 % puro
Iodobenzeno diacetato	Fluka
$[H_2(T4MPyP)]$	Aldrich, 97 % pura
Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ($(CH_3CH_2CH_2CH_2)_4N(PF_6)$)	Aldrich (98 %)
Hidreto de Cálcio (CaH_2)	Aldrich
Hidróxido de Amônio (NH_4OH)	Vetec (28 %)
Metanol (CH_3OH)	Nuclear, P.A. -A.C.S, 99,8 %
Nitrato de prata	Aldrich (99,99 %)
<i>n</i> -octanol	Aldrich, 99,9 % puro
Peneira molecular (4 Å)	Merck
Pentóxido de fósforo (P_2O_5)	Merck (98 %)
Peróxido de hidrogênio	Vetec, solução 30 %
Piperonal (3,4 metilenodioxibenzaldeído)	Aldrich (99 %)
Pirrol	Aldrich (98 %)
Sílica gel	Acros Organics (0,035-0,070mm - com diâmetro de poro de 6 nm)
Sílica gel	Merck (0,05-0,20 mm)
Sulfito de sódio (Na_2SO_3)	Synth
TEOS (tetra etil <i>orto</i> -silicato) - $Si(OC_2H_5)_4$	Fluka
Corante Verde Brilhante ($C_{27}H_{33}N_2.HO_4S$) – (4 - (<i>p</i> -(dietilamino)-alfa-fenilbenzilideno) -2,5-cicloexadien-1-ilideno) sulfato de dietilamônio	Vetec

Cicloocteno e cicloexeno foram purificados em coluna cromatográfica de alumina neutra como fase estacionária, para retenção de contaminantes tais como peróxidos e produtos de oxidação pelo ar, antes da utilização.

A peneira molecular utilizada para secagem de solventes foi previamente ativada em mufla a 300 °C por um período de 3 h e mantida em dessecador a vácuo até o uso.

III.2 – Equipamentos

Os equipamentos e acessórios utilizados estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Equipamentos e acessórios utilizados.

Equipamento	Observação
Aagitador Vortex	Certomat MV
Centrífuga de 1000 rpm	Centribio
Banho termostatzado	Ética Equip. Cient. S.A.
Banho de Ultrassom	Ultrasonic cleaner – 1450 USC – UNIQUE
Balança analítica digital	Ohaus, carga máxima 202,0121 g
Bomba à vácuo	Primar 10 ⁻⁴ Torr
Estufa 0-150 °C	Neuoni
Evaporador rotatório	Fisatom
Aagitador mecânico	Heidolph
Aagitador magnético com chapa	Corning PC-420D
Célula espectrofotométrica	Quartzo caminho óptico de 1,0; 0,50 e 0,10 cm
Destilador	Quimis
Manta de aquecimento	Fisatom/Quimis
Mufla (0-1100 °C)	EDG-CON3P

III.3 - Medidas físicas e equipamentos utilizados

Para análise dos sólidos preparados neste trabalho e dos produtos de reações catalíticas obtidos, os seguintes equipamentos e técnicas foram empregados:

Difratometria de raios X (DRX) - As análises por difratometria de raios X foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda=1,5418$ Å) com uma velocidade de varredura de 1° min⁻¹, na geometria Bragg-Bretano de θ -2 θ (DQUI-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão do sólido em pequena quantidade de etanol que foi depositada sobre uma placa de vidro na forma de filme fino, secas e analisadas.

Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (UV-Vis) - Os espectros eletrônicos das soluções de corante foram registrados em água desionizada e das MP em água desionizada, CH₃OH ou CH₂Cl₂ utilizando um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100 ou um Espectrofotômetro Hewlett Packard-8452A-Diode Array. Os espectros eletrônicos qualitativos dos suportes inorgânicos e suportes inorgânicos com o catalisador imobilizado foram obtidos utilizando-se suspensões dos sólidos em diclorometano utilizando um Espectrofotômetro Hewlett Packard-8452A-Diode Array ou foram registrados por refletância difusa, acondicionando a amostra (previamente macerada) em

um porta-amostra circular confeccionado em teflon, utilizando um Espectrofotômetro VARIAN Cary 100. A coleta foi por esfera de integração e os dados expressos por meio da função Kubelka-Munk.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro BIO-RAD, 3500 GX na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} usando pastilhas de KBr. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans.

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) – Medidas de RPE foram efetuadas com amostras sólidas pulverizadas acondicionadas em tubo de quartzo. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker EMX Plus na banda-X (aproximadamente 9,5 GHz).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Análises de MEV foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100 kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura.

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando a 110 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se uma gota de uma suspensão em etanol de cada amostra, previamente preparada, em grades de cobre recobertas com filme de carbono, seguido da secagem do solvente ao ar e à temperatura ambiente.

Cromatografia gasosa (CG) - Os produtos presentes nos extratos dos sobrenadantes das reações de oxidação foram analisados em um cromatógrafo a gás Agilent 6850 (detector de ionização em chama), equipado com uma coluna capilar DB-WAX (J&W Scientific) de 30 m de comprimento, com 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura utilizada no injetor foi de 200 °C e do detector de 250 °C. O método de análise utilizado para a determinação dos produtos de oxidação foi o de programação de temperatura. Para os substratos cicloocteno e cicloexano, a temperatura inicial foi de 100 °C, sendo aumentada a 150 °C a 12 °C min^{-1} , seguida por adicional elevação da temperatura a 200 °C a 100 °C min^{-1} a qual foi mantida por 1 min. Para o cicloexeno, a temperatura inicial foi de 80 °C, sendo aumentada a 130 °C a 7 °C min^{-1} , seguida por adicional elevação da temperatura a 200 °C a 100 °C min^{-1} , a qual foi mantida por 1 min. Para o

heptano, a temperatura inicial foi de 70 °C, a qual foi mantida por 2 min sendo aumentada a 140 °C a 10 °C min⁻¹, seguida por adicional elevação da temperatura a 200 °C a 80 °C min⁻¹. O método de análise quantitativa utilizado foi a padronização interna, utilizando o *n*-octanol como padrão interno.

Voltametria Cíclica – As medidas de voltametria cíclica foram efetuadas nos equipamentos EG&G Princeton PAR 273A Potenciostato-Galvanostato ou no potenciostato-galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat. Os voltamogramas cíclicos foram medidos com concentração de H₂P ou MP de 1 x 10⁻³ mol L⁻¹ em solução de diclorometano à temperatura ambiente, sob atmosfera inerte, com eletrólito suporte TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹), eletrodo de trabalho de platina ou ouro, eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹ em solução de TBAPF₆ 0,1 mol L⁻¹ em acetonitrila, como contra eletrodo um fio de platina em espiral e velocidade de varredura de 100 ou 200 mV s⁻¹.

Espectroeletroquímica – As medidas de espectroeletroquímica foram realizadas utilizando o potenciostato-galvanostato Ivium Technologies, modelo CompactStat acoplado ao espectrofotômetro Agilent 8453 diode-array, e concentrações de $\approx 1 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de H₂P ou MP em 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em solução de diclorometano, sob atmosfera inerte. Utilizou-se um sistema de três eletrodos com cela de quartzo de caminho óptico de 0,1 cm. Como eletrodo de trabalho foi utilizado um “minigrid” de platina, eletrodo de referência de Ag/AgNO₃ 0,01 mol L⁻¹ em solução de TBAPF₆ 0,1 mol L⁻¹ em acetonitrila e um contra eletrodo de platina.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) – Os sólidos foram suspensos em etanol e colocados sobre um porta-amstras apropriado para a análise. As amostras foram mantidas sob vácuo por 24 horas para secagem. Os espectros foram registrados num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob 10⁻¹⁰ m bar de pressão de vácuo usando uma radiação de AlK α com resolução de 0,8 eV.

Espectrometria de energia dispersiva (EDS) - Análises de EDS foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100 kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre uma fita de cobre em um porta-amostra e analisada.

III.4 - Síntese porfirinas e metaloporfirinas

A porfirina base livre (H₂P2•xH₂O) foi adquirida comercialmente (Aldrich) e utilizada como recebida.

III.4.1 – Síntese da porfirina base livre **H₂P1**

A porfirina base livre **H₂P1** foi sintetizada pela metodologia descrita por Adler e Longo (Figura 17) [78-79], eficientemente utilizada em nosso grupo de pesquisa [36], a qual envolveu a condensação de pirrol com o aldeído, sob refluxo de ácido propiônico levando à formação da porfirina.

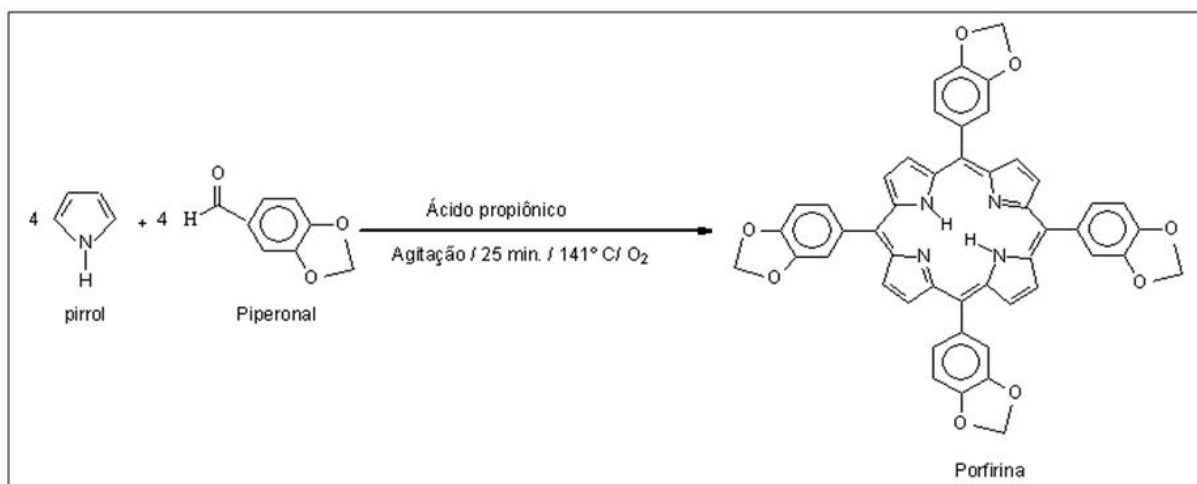


Figura 17: Reação de formação da porfirina **H₂P1**.

A um balão de três bocas de 100 mL foi adicionado 3,4 metilenodioxibenzaldeído (6 g; 0,04 mol) e ácido propiônico (50 mL). Após iniciado o refluxo, adicionou-se pirrol (2,8 mL), previamente destilado. O sistema foi mantido sob agitação magnética e refluxo a 141 °C por 25 minutos, em condições aeróbicas. Em seguida, removeu-se o solvente por destilação simples e o sólido obtido foi purificado em funil de placa sinterizada, lavando-o com CH₂Cl₂, o qual removeu toda a impureza presente no material, tais como polipirrol, restando no funil apenas a porfirina pura, de cor púrpura com 42 % de rendimento. O sólido foi caracterizado por UV-Vis, FTIR e ¹H RMN e ¹³C RMN [36].

III.4.2 – Síntese das porfirinas base livre **H₂P3•xH₂O**, **H₂P4** e **H₂P5•xH₂O**

As porfirinas base livre **H₂P3** e **H₂P5** foram sintetizadas, purificadas e caracterizadas seguindo metodologia descrita previamente [78,80-82], as quais foram gentilmente cedidas pelo Prof. Dr. Gilson de Freitas Silva e a Prof^a. Dr^a. Ynara Marina Idemori da Universidade Federal de Minas Gerais.

A síntese da porfirina base livre **H₂P4**, foi realizada em duas etapas: Na primeira etapa foi realizada a síntese do 3-metóxi-4-butóxi benzaldeído a partir da modificação do composto comercial 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina) e na segunda etapa foi

realizada a síntese da porfirina utilizando a metodologia de Adler e Longo [78,83]. Esta porfirina foi gentilmente cedida pela Prof^a. Dr^a. Jacqueline Aparecida Marques da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

III.4.3 – Metalação das porfirinas base livre neutra (**H₂P1**) e catiônica (**H₂P2·xH₂O**) com íons manganês (III)

A metalação das porfirinas base livre foram efetuadas seguindo a metodologia descrita por Adler e Longo [84]. As porfirinas base livre, **H₂P1** (0,1 g, $9,77 \times 10^{-5}$ mol) ou **H₂P2** (0,1 g; $7,33 \times 10^{-5}$ mol) foram separadamente dissolvidas em DMF (15 mL) e transferidas para um balão de 3 bocas, acoplado a um sistema de refluxo. A solução foi desaerada e mantida sob atmosfera de argônio, sobre uma manta de aquecimento e agitação. Após atingir aproximadamente 100 °C, o sal de Mn(II) [Mn(CH₃COO)₂]·4H₂O (excesso molar de 10 vezes em relação à porfirina base livre) foi adicionado. Manteve-se refluxo a 100-120 °C, agitação e atmosfera de argônio por 10 e 8 horas para **MnP1** e **MnP2·xH₂O**, respectivamente. O processo de metalação foi periodicamente acompanhado por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, retirando-se alíquotas da reação e analisando-as por meio do deslocamento da banda Soret de 420 nm para 460-470 nm e redução do número de bandas Q na região do visível de 500-700 nm de quatro para duas ou três bandas [27,36] e por cromatografia em camada delgada analisada sob luz ultravioleta, onde a porfirina base livre apresenta intensa fluorescência vermelho-alaranjada sendo que, após metalada com manganês, perde esta propriedade [85].

O solvente DMF foi removido em evaporador rotatório e os sólidos obtidos foram purificados por cromatografia em coluna, contendo como fase estacionária alumina para a metaloporfirina catiônica (**MnP2·xH₂O**) e sílica para a metaloporfirina neutra (**MnP1**), e como fase móvel utilizou-se metanol para a metaloporfirina catiônica (**MnP2·xH₂O**) e para a metaloporfirina neutra (**MnP1**) CH₂Cl₂, para remover resíduos da porfirina base livre, e uma mistura CH₃OH:ácido acético (9:1). Ao final do processo obtiveram-se sólidos verdes com 96 e 95 % de rendimento para **MnP1** e **MnP2·xH₂O**, respectivamente.

A absorvidade molar da banda Soret das MP foi determinada por UV-Vis: **MnP1** (CH₃OH): 470 nm ($\epsilon = 8,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **MnP1** (CH₂Cl₂): 476 nm ($\epsilon = 9,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **MnP2·xH₂O** (CH₃OH): 460 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 1,4 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e **MnP2·xH₂O** (água desionizada): 464 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 1,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

III.4.4 – Metalação das porfirinas base livre neutra (**H₂P1**) e catiônica (**H₂P2·xH₂O**) com íons ferro (III)

A metalação das porfirinas base livre com ferro foram efetuadas seguindo metodologia similar a descrita para manganês porfirinas. As porfirinas base livre, **H₂P1** (0,1 g, $9,77 \times 10^{-5}$ mol) ou **H₂P2** (0,1 g; $7,33 \times 10^{-5}$ mol) foram, separadamente, dissolvidas em DMF (15 mL) e transferidas para um balão de 3 bocas, acoplado a um sistema de refluxo. A solução foi desaerada e mantida sob atmosfera de argônio, sobre uma manta de aquecimento e agitação. Após atingir aproximadamente 100 °C, o sal de Fe(II) FeCl₂·3H₂O (excesso molar de 10 vezes em relação à porfina base livre) foi adicionado. Manteve-se refluxo a 100-120 °C, agitação e atmosfera de argônio por 8 e 6 horas para **FeP1** e **FeP2·xH₂O**, respectivamente. O processo de metalação foi periodicamente acompanhado retirando-se alíquotas da reação e analisando-as por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, por meio da redução do número de bandas Q na região do visível de 500-700 nm de quatro para duas ou três bandas [27,36] e por CCD de forma análoga a descrita acima para as manganês porfirinas. O procedimento de purificação em coluna também foi o mesmo adotado para os complexos de manganês, obtendo-se sólidos marrom-avermelhados com 98 e 90 % de rendimento para **FeP1** e **FeP2·xH₂O**, respectivamente.

A absorvidade molar da banda Soret das MP foi determinada por UV-Vis: **FeP1** (CH₃OH): 420 nm ($\epsilon = 9,5 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹), **FeP1** (CH₂Cl₂): 422 nm ($\epsilon = 1,1 \times 10^5$ L mol⁻¹ cm⁻¹), **FeP2·xH₂O** (água desionizada): 417 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 1,6 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹).

III.4.5 – Metalação das porfirinas **H₂P3·xH₂O**, **H₂P4** e **H₂P5·xH₂O**

A manganês porfina, de terceira geração, **MnP3·xH₂O** foi sintetizada, purificada e caracterizada seguindo metodologia descrita por Batinic-Haberle [26].

A manganês porfina, **MnP5·xH₂O**, foi sintetizada, purificada e caracterizada seguindo a metodologia descrita por Batinic-Haberle [86].

A porfina base livre **H₂P4** foi metalada com FeCl₂·3H₂O ou MnCl₂·4H₂O (excesso de 10 vezes) utilizando DMF como solvente, seguindo metodologia descrita previamente [83-84].

As metaloporfirinas **MnP3·xH₂O** e **MnP5·xH₂O** foram gentilmente cedidas pelo prof. Dr. Gilson de Freitas Silva e a Prof^a. Dr^a. Ynara Marina Idemori da Universidade Federal de Minas Gerais e as metaloporfirinas **MnP4** e **FeP4** foram gentilmente cedidas pela prof^a. Dr^a. Jacqueline Aparecida Marques da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A absorptividade molar da banda Soret das MP foi determinada por UV-Vis: **MnP3.xH₂O** (CH₃OH): 478 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 4,5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **MnP3.xH₂O** (água desionizada): 485 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 6,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), **MnP5.xH₂O** (CH₃OH): 460 nm ($\epsilon_{\text{aparente}} = 8,1 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e **FeP4** (CH₃OH): 420 nm ($\epsilon = 7,7 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

III.5- Determinação do coeficiente de absorptividade molar das metaloporfirinas

Foram preparadas soluções de concentração conhecida das metaloporfirinas (**MnP1**, **FeP1**, **MnP2.xH₂O**, **FeP2.xH₂O**, **MnP3.xH₂O**, **FeP4** e **MnP5.xH₂O**) utilizando-se o solvente adequado. Uma alíquota de volume conhecido das soluções foi analisada por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, analisando-se a absorbância máxima da banda Soret de cada metaloporfirina, em seguida, sucessivas diluições, foram realizadas de cada solução e estas também foram analisadas por UV-Vis. A partir dos dados de absorbância obtidos nos espectros registrados, calculou-se os valores de absorptividades molares (ϵ) dos compostos em determinados comprimentos de onda, utilizando-se a lei de Lambert-Beer. No caso das metaloporfirinas catiônicas (**MnP2.xH₂O**, **FeP2.xH₂O**, **MnP3.xH₂O** e **MnP5.xH₂O**) determinou-se a absorptividade molar “aparente”, visto que não foi levada em consideração o número de moléculas de água de hidratação, porém, acredita-se que isso não interfere na discussão dos dados de catálise.

III.6- Síntese do Iodosilbenzeno

O iodosilbenzeno (PhIO) foi sintetizado a partir do iodobenzeno diacetato seguindo a metodologia proposta por Sharefkin [87]. Foram pesados 3,1414 g; $9,75 \times 10^{-3}$ mol) de iodobenzeno diacetato em um béquer. Em outro béquer foram preparados 20 mL de uma solução de hidróxido de sódio $3,0 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução foi vagarosamente adicionada ao béquer contendo o sólido de iodobenzeno diacetato, sob agitação constante com um bastão de vidro. Com esta adição, o sólido de partida, que era branco, começou a mudar de cor para amarelo claro. Após 5 minutos de agitação o sistema foi isolado da luz por 40 minutos, para a hidrólise do sal de partida ocorrer. Após este período, o sólido foi lavado em um funil de Büchner com água destilada fria, e colocado em um dessecador sob vácuo e protegido da luz para secar. Esta síntese resultou em 1,66 g.

A determinação da pureza (96 %) do sólido sintetizado foi feita por titulação iodométrica [88].

III.7 - Reações catalíticas de oxidação

Os sólidos resultantes da imobilização das MP em magnetita revestida por sílica (**Mag-S2-MnP1**, **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3** – descritos no capítulo 1), foram investigadas como catalisadores em reações de oxidação do cicloocteno, cicloexeno e cicloexano usando iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio.

Os sólidos obtidos a partir da imobilização *in situ* das MP em sílica obtida pela metodologia sol-gel não hidrolítica e hidrolítica em meio básico (**MnP1-SGNH**, **FeP1-SGNH**, **MnP3-SGNH**, **MnP2-SGHB**, **MnP3-SGHB**, **FeP4-SGHB** e **MnP5-SGHB** – descritos no capítulo 2), e/ou em sílica comercial ativada (**MnP2-Sic**, **MnP3-Sic**, **FeP4-Sic** e **MnP5-Sic** – descritos no capítulo 2) foram investigados como catalisadores em reações de oxidação do cicloocteno usando iodosilbenzeno (PhIO) como doador de oxigênio.

O procedimento geral das reações catalíticas é descrito a seguir: Em um frasco de reação de 2 mL (Wheaton) pesou-se o catalisador e a massa correspondente de PhIO de tal forma a manter a proporção em quantidade de matéria MP:oxidante de 1:50. Os sólidos foram desaerados com argônio por aproximadamente 15 minutos sob agitação magnética para a eliminação do ar. Foram adicionados o substrato (cicloocteno, cicloexeno ou cicloexano) e a mistura de solventes ($\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ –1:1), previamente desaerados. O volume de cada substrato adicionado foi o necessário para manter a proporção em quantidade de matéria MP:substrato de 1:5000. A reação foi mantida na ausência da luz, sob agitação magnética ou ultrassom, atmosfera inerte, e a temperatura em banho termostaticado 25 °C por 1 h ou 24 h. Ao término do tempo de reação, uma solução de sulfito de sódio saturada (Na_2SO_3) em CH_3CN foi adicionada para inibir a ação do doador de oxigênio, cessando assim a reação. Em seguida, adicionou-se 100 μL de CH_3OH para solubilizar o excesso do PhIO. A suspensão de reação foi submetida à centrifugação ou o frasco de reação foi aproximado a um campo magnético externo (para os sólidos magnéticos - **Mag-S**). O sobrenadante separado do catalisador sólido foi transferido para um balão volumétrico de 2 mL, o catalisador foi lavado três vezes com porções de 350 μL da mistura de solventes, sendo o extrato de lavagem também recolhido e adicionado ao balão de 2 mL que foi posteriormente aferido. Uma alíquota de 500 μL da solução extraída e aferida no balão de 2 mL foram transferidas para um frasco no qual também foram adicionados 30 μL de uma solução de padrão interno (*n*-octanol em acetonitrila - $1,23 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). Alíquotas desta solução foram analisadas em duplicata ou triplicata por cromatografia gasosa e os produtos de reação quantitativamente determinados utilizando o método de padronização interna. Com base

nos resultados dos cromatogramas, e equação da reta resultante da padronização interna, calculou-se o rendimento de cada reação efetuada em função do oxidante (PhIO).

Todas as reações catalíticas foram realizadas pelo menos em duplicatas.

Periodicamente, após as reações catalíticas serem analisadas, padrões foram também injetados a fim de confirmar o tempo de retenção de cada produto de reação observado.

Reações controle foram realizadas usando o mesmo procedimento, mas na presença de: (a) substrato + PhIO, (b) substrato + PhIO + Mag (para sólidos magnéticos) e (c) substrato + PhIO + **Mag-S1** ou **Mag-S2** ou **Sic** ou **SGHB** ou **SGNH** (sem MP imobilizada).

Após a primeira utilização na reação catalítica, o sólido foi lavado com água destilada, CH₃OH e a mistura de solventes CH₃CN/CH₂Cl₂ na proporção 1:1 e seco em estufa a aproximadamente 70 °C para posterior reutilização em novas reações catalíticas sob a mesma condição experimental utilizada no primeiro uso. Os catalisadores obtidos a partir da imobilização das MP em **Mag-S**, **Sic**, **SGHB** e **SGNH** foram reutilizados de 3 a 5 sucessivas vezes na oxidação do cicloocteno.

As correspondentes MP (não imobilizadas) foram também testadas como catalisadores em solução (catálise homogênea), utilizando um procedimento experimental similar ao adotado na catálise heterogênea.

O meio de reação e os solventes de lavagem foram monitorados por UV-Vis a fim de verificar se as MP foram lixiviadas dos suportes durante a reação catalítica ou nos procedimentos de lavagem.

III.8- Curva de calibração para determinação quantitativa dos produtos de reação catalítica

A quantificação dos produtos de reações de oxidação dos substratos orgânicos foi realizada por cromatografia gasosa. A padronização interna foi utilizada como método analítico para quantificar os possíveis produtos de reação esperados para cada substrato utilizado.

Visando determinar o tempo de retenção do produto de oxidação catalítica do substrato cicloocteno (ciclooctenóxido) e do padrão interno (*n*-octanol), foram preparadas soluções dos reagentes padrão em acetonitrila, e analisados os respectivos tempos de retenção em condições cromatográficas previamente definidas.

Após os tempos de retenção determinados, foram preparadas várias soluções com concentrações diferentes do produto de oxidação do substrato e do padrão interno, para a construção das curvas de calibração. As faixas de concentração investigadas

foram escolhidas para estarem de acordo com os possíveis rendimentos catalíticos esperados nos casos em que se empregam metaloporfirinas como catalisadores de reação. Foram feitas no mínimo 12 soluções em diferentes relações de concentrações.

Os resultados das análises cromatográficas das soluções preparadas foram utilizados para construção de um gráfico da relação de área de produto/área de padrão *versus* número de mol do produto/número de mol do padrão.

O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção das curvas de calibração dos possíveis produtos de oxidação dos substratos cicloexano (cicloexanol e cicloexanona), cicloexeno (cicloexenóxido, cicloexenol e cicloexenona) e heptano (1-heptanol, 2-heptanol, 3-heptanol, 4-heptanol, 2-heptanona, 3-heptanona, 4-heptanona e heptanaldeído). Para cada produto de reação esperado foi construído um gráfico semelhante ao descrito para o ciclooctenóxido.

Os gráficos obtidos foram utilizados para estabelecer relações quantitativas dos produtos de reações obtidos nas reações catalíticas utilizando os diferentes catalisadores investigados neste trabalho.

**IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA
REVESTIDA POR SÍLICA: CATALISADORES MAGNETICAMENTE RECUPERÁVEIS
PARA OXIDAÇÃO DE SUBSTRATOS E CORANTES ORGÂNICOS**

1- Introdução

1.1 - Partículas de magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um óxido de ferro magnético de valência mista, formado por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Sua fórmula molecular é Fe_3O_4 , porém melhor representada por $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, devido aos dois tipos de íons de ferro presentes em sua estrutura [89-90].

A magnetita apresenta estrutura cristalina cúbica de espinélio inverso, com a fórmula AB_2O_4 , onde A ocupa sítios tetraédricos e B sítios octaédricos. Cátions Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos, enquanto que os sítios octaédricos são ocupados tanto pelos cátions Fe^{2+} quanto Fe^{3+} (Figura 18) [89-92].

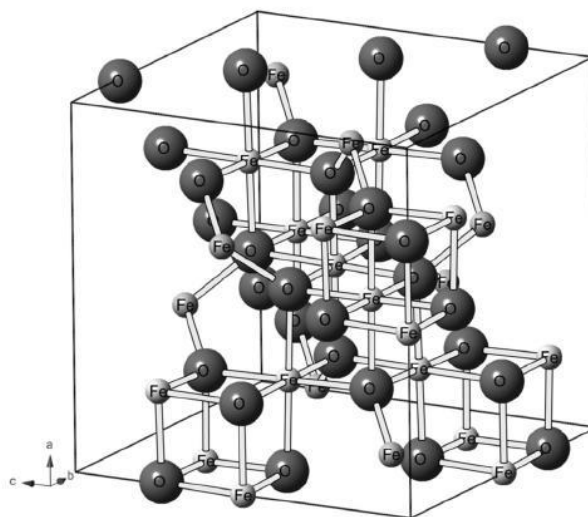


Figura 18: Estrutura cristalina esquematizada da magnetita [92].

Como os íons Fe^{3+} são divididos uniformemente entre as posições tetraédricas e octaédricas na célula unitária da magnetita, com oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (A) e oito íons Fe^{3+} localizados no sítio octaédrico (B), não existe momento magnético resultante da presença destes íons, já que os spins dos cátions Fe^{3+} coordenados octaédricamente se cancelam com os spins do Fe^{3+} do sítio tetraédrico por serem antiparalelos. Os oito íons Fe^{2+} estão localizados no sítio octaédrico (B), sendo então responsáveis pelo comportamento magnético do material [92].

As partículas de magnetita são compostas por cristais suficientemente pequenos para que os spins estejam orientados em monodomínios, sendo assim, o sólido exibe um comportamento superparamagnético, o que significa que ele é facilmente magnetizado com um campo magnético externo e re-dispersado imediatamente logo que o campo magnético é removido, não retraindo magnetismo residual ao afastar-se o ímã [93-94].

1.1.1 – Aplicação de nanopartículas magnéticas na catálise

Nanopartículas magnéticas, a exemplo da magnetita (Fe_3O_4) vem sendo extensivamente investigadas devido a sua fácil funcionalização e sua propriedade superparamagnética, o que favorece sua utilização como suportes magnéticos para catalisadores, além de várias aplicações biológicas.

Devido à crescente preocupação ambiental, muitos esforços vêm sendo investidos visando atender aos princípios da química verde [95-99]. Dentre estes esforços destaca-se o princípio número 9, estabelecido por Anastas: “Reagentes catalíticos, tão seletivos quanto possível, são superiores aos reagentes estequiométricos”, pois o uso da catálise leva a minimização de resíduos produzidos nas reações químicas estequiométricas [95-96,98-99]. Neste sentido, muitas pesquisas têm focado no desenvolvimento de catalisadores de fase heterogênea facilmente recuperáveis e reutilizáveis.

Sendo assim, o uso de sólidos magnéticos inertes como suportes de espécies catalíticas adequadas a processos heterogêneos desperta atenção, visto que a recuperação do catalisador do meio de reação pode ser facilitada pela utilização de um simples ímã. Um bom exemplo desta classe de suporte é a magnetita [29].

A maior facilidade de separação e recuperação do catalisador do meio de reação pela ação de um campo magnético externo (ímã) torna seu reuso em reações subsequentes mais rápido e prático. Este método de separação oferece muitas vantagens sobre os métodos convencionalmente utilizados para a recuperação de sólidos não-magnetizados (filtração, separação, catação, decantação, etc.) os quais dependem muitas vezes de exaustivos processos de centrifugação ou filtração para recuperar o catalisador sólido, o que torna o processo demorado, além de levar à perda mássica parcial do material catalítico [93,100-101].

Por outro lado, partículas magnéticas baseadas em ferro nem sempre apresentam a inatividade necessária para atuarem como suporte de espécies catalíticas ativas em reações de oxidação. De fato, em reações de oxidação existem vários relatos de partículas de ferro atuando como catalisadores [102-104]. Sendo assim para aproveitar as vantagens de um suporte magnético ele deve ser protegido, por exemplo, pelo seu revestimento com algo inativo durante o processo catalítico.

Neste sentido, a sílica tem sido uma escolha frequente para o revestimento de partículas magnéticas e o processo sol-gel, para a sua preparação, uma rota fácil e prática para o completo revestimento da partícula [100,105-107].

Além disso, o recobrimento das partículas magnéticas com sílica tende a impedir que os núcleos magnéticos se aproximem, este fato pode promover uma melhor dispersão do sólido, fator bastante relevante na catálise de fase heterogênea. A adição de compostos

com atividade catalítica reconhecida durante o processo de recobrimento do sólido com sílica pelo processo sol-gel pode promover a sua imobilização na matriz de sílica formada [29].

Há poucos relatos na literatura que utilizam magnetita revestida com sílica contendo metaloporfirinas imobilizadas como catalisadores de oxidação de substratos orgânicos [108-110], o que instigou ainda mais o interesse no desenvolvimento deste trabalho [52].

Saeedi e colaboradores [109] imobilizaram a manganês porfirina de primeira geração ([Mn(T4PyP)]Ac) via ligação covalente em magnetita revestida por sílica modificada com 3-cloropropil-trimetoxissilano. Eles investigaram a atividade catalítica do material preparado na oxidação de diversos alcenos e alcanos, dentre eles cicloocteno, cicloexeno e cicloexano, a temperatura ambiente, utilizando NaIO_4 como oxidante, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ como solvente, e imidazol como co-catalisador, o qual por meio de doação eletrônica sobre o metal, facilita a clivagem heterolítica O-O e favorece a formação e estabilização da espécie ativa [170]. O catalisador mostrou-se ativo na oxidação dos hidrocarbonetos, mostrando eficiência na reciclagem por diversos ciclos, sem significativa perda na atividade catalítica.

Santos e colaboradores [108] imobilizaram a ferroporfirina de segunda geração ([Fe^{III}(TPFPP)]), por ligação covalente, em maguema revestida por sílica amino funcionalizada. A atividade catalítica foi investigada em reações de oxidação de hidrocarbonetos (estireno, cicloocteno e limoneno), utilizando o peróxido de hidrogênio como doador de oxigênio ou ácido *meta*-cloroperbenzóico, na proporção em quantidade de matéria 1:500:1000 (catalisador:oxidante:substrato), acetonitrila como solvente, agitação mecânica, a temperatura ambiente. Este sistema mostrou-se eficiente e seletivo na oxidação dos alcenos e capacidade de reuso por diversos ciclos.

Fu e colaboradores [110] imobilizaram três diferentes manganês porfirinas ([Mn(APTMPP)], [Mn(APTPP)] e [Mn(APTCPP)]) em um polímero magnético de estireno e sua atividade catalítica foi investigada na oxidação do cicloexano, com oxigênio molecular como oxidante, ascorbato como co-redutor e como solvente acetona:água (9:1). Os catalisadores mostraram bons resultados na oxidação do cicloexano e seletivos à formação de álcool.

2- Experimental

2.1 – Obtenção da magnetita (Fe_3O_4 - Mag)

A síntese de partículas magnéticas (**Mag**) foi efetuada seguindo a metodologia proposta por Philipse [93,100]. Uma solução aquosa de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (20 mL, 1 mol L⁻¹) foi misturada com 5 mL de $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (2 mol L⁻¹) dissolvido em HCl (2 mol L⁻¹). À solução

resultante foi imediatamente adicionada amônia aquosa (250 mL, 0,7 mol L⁻¹), sob vigorosa agitação mecânica. Após 30 minutos sob agitação, o precipitado preto formado foi separado usando um imã, lavado com água desionizada (3 x 300 mL) até a obtenção de pH neutro e lavado com etanol (2 x 300 mL). O sólido foi mantido em suspensão, em etanol. Para determinar a relação massa de **Mag**/volume da suspensão (em g mL⁻¹) 3 alíquotas de 2 mL da suspensão foram coletadas, o etanol foi evaporado em estufa a 70 °C. Um sólido preto foi obtido e seco a 70 °C, também em estufa. A relação massa média de **Mag**/volume de suspensão foi de 0,083 g mL⁻¹. O sólido (**Mag**) obtido foi caracterizado por UV-Vis, FTIR, MEV, MET, e DRX.

2.2 – Revestimento da magnetita com sílica preparada pelo processo sol-gel (**Mag-S**) e imobilização de metaloporfirinas (MP) – metodologia 1

As partículas de **Mag** foram revestidas com sílica pelo processo sol-gel usando uma modificação da metodologia descrita por Yi e Wang [105,111]. A síntese foi realizada em 5 passos, e uma primeira série de compostos foi preparada (Figura 19 – **Mag-S1**).

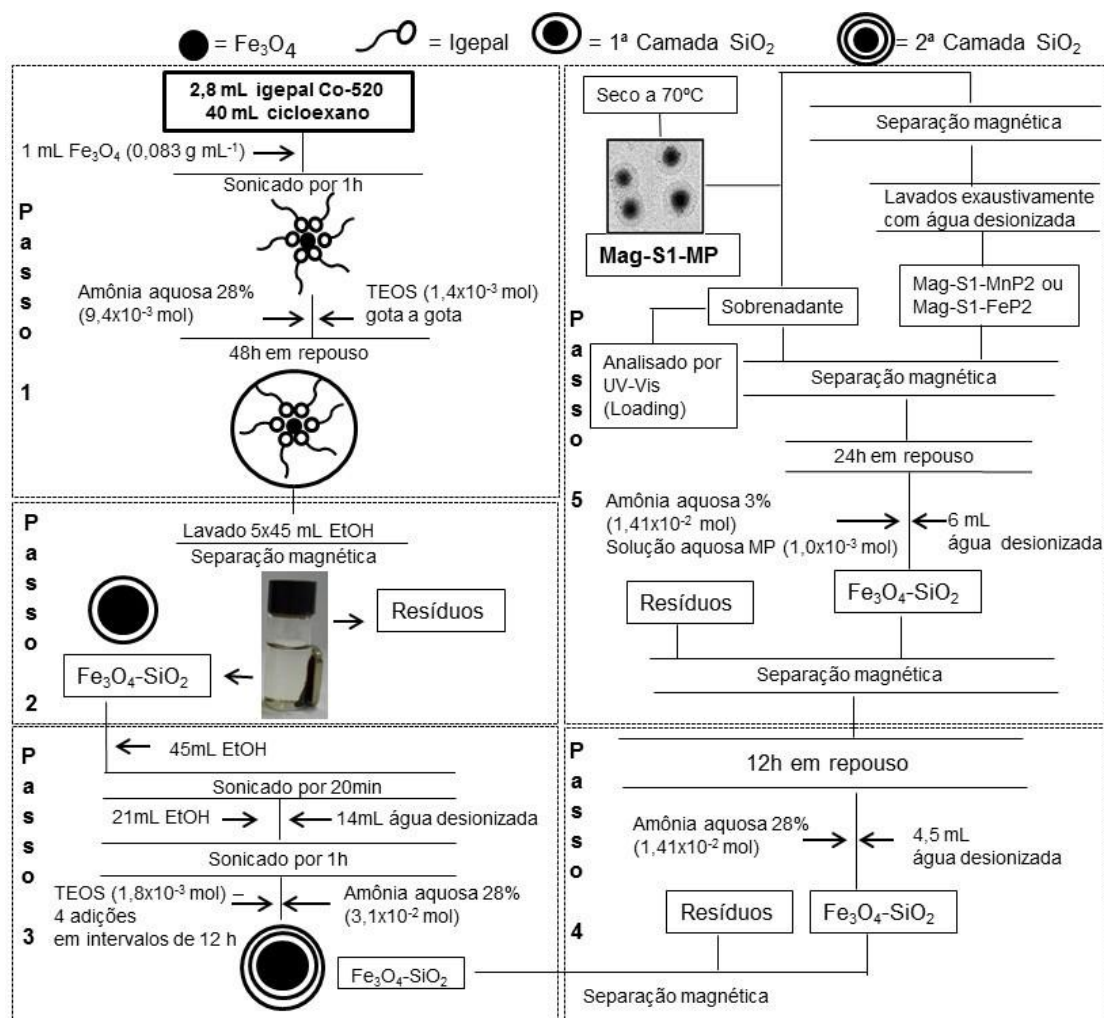


Figura 19: Esquema representativo da metodologia de síntese dos sólidos **Mag-S1-MP**.

No primeiro passo, 2,8 mL de igepal CO-520 foi dissolvido em 40 mL de cicloexano sobre sonicação branda, seguida da adição de 1 mL da suspensão etanólica de **Mag** previamente preparada, mantendo sonicação por 1h. Em seguida foi adicionada amônia aquosa 28 % ($9,4 \times 10^{-3}$ mol) e um volume de tetraetilorto-silicato (TEOS – $1,4 \times 10^{-3}$ mol) foi adicionado gota a gota, e a suspensão mantida em repouso por 48 h. No segundo passo, a suspensão obtida foi lavada com etanol (5 x 45 mL), e a magnetita revestida por sílica (**Mag-S1**) foi separada da solução usando um ímã. No terceiro passo, **Mag-S1** foi tratado com 45 mL de etanol, e a suspensão resultante foi sonicada por aproximadamente 20 minutos, até a completa dispersão do sólido no solvente. Mais etanol (21 mL) e água desionizada (14 mL) foram adicionados à suspensão e a sonicação foi mantida por 1 h. Em seguida amônia aquosa 28 % ($3,1 \times 10^{-2}$ mol) foi adicionada sob agitação vigorosa, seguida por quatro adições de TEOS ($1,8 \times 10^{-3}$ mol) em intervalos regulares (12 h). No quarto passo, **Mag-S1** foi separada da suspensão usando um campo magnético e adicionada uma mistura de amônia aquosa 28 % ($1,41 \times 10^{-2}$ mol) e água desionizada (4,5 mL). A suspensão foi mantida em repouso por 12 h. No quinto e último passo, **Mag-S1** isolada foi misturada com amônia aquosa 3 % ($1,4 \times 10^{-2}$ mol), uma solução aquosa de MP (**FeP2** ou **MnP2**, $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), e água desionizada (6 mL). Em seguida, a suspensão foi mantida em repouso por 24 h, e o sobrenadante foi removido. Os sólidos resultantes da imobilização das MP **Mag-S1-FeP2** (marrom) e **Mag-S1-MnP2** (marrom alarajando) foram extensivamente lavados com água desionizada e secos a 70 °C. Os extratos de lavagem foram aferidos em balão volumétrico e analisados quantitativamente por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis para a determinação da concentração de MP retirada do suporte durante a lavagem. O sólido puro **Mag-S1** (ausência de MP) foi preparado da mesma maneira, para comparar as propriedades de **Mag-S1** com e sem MP. Os sólidos foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, MEV, MET, DRX, EDS e XPS.

2.3 – Revestimento da magnetita com sílica preparada pelo processo sol-gel (**Mag-S**) e imobilização de metaloporfirinas (MP) – metodologia 2

Usando um procedimento similar, uma segunda série de compostos foi obtida (Figura 20 – **Mag-S2**), variando a proporção molar dos reagentes, esperando-se obter sólidos com uma camada de sílica mais espessa. A síntese também foi realizada em 5 passos.

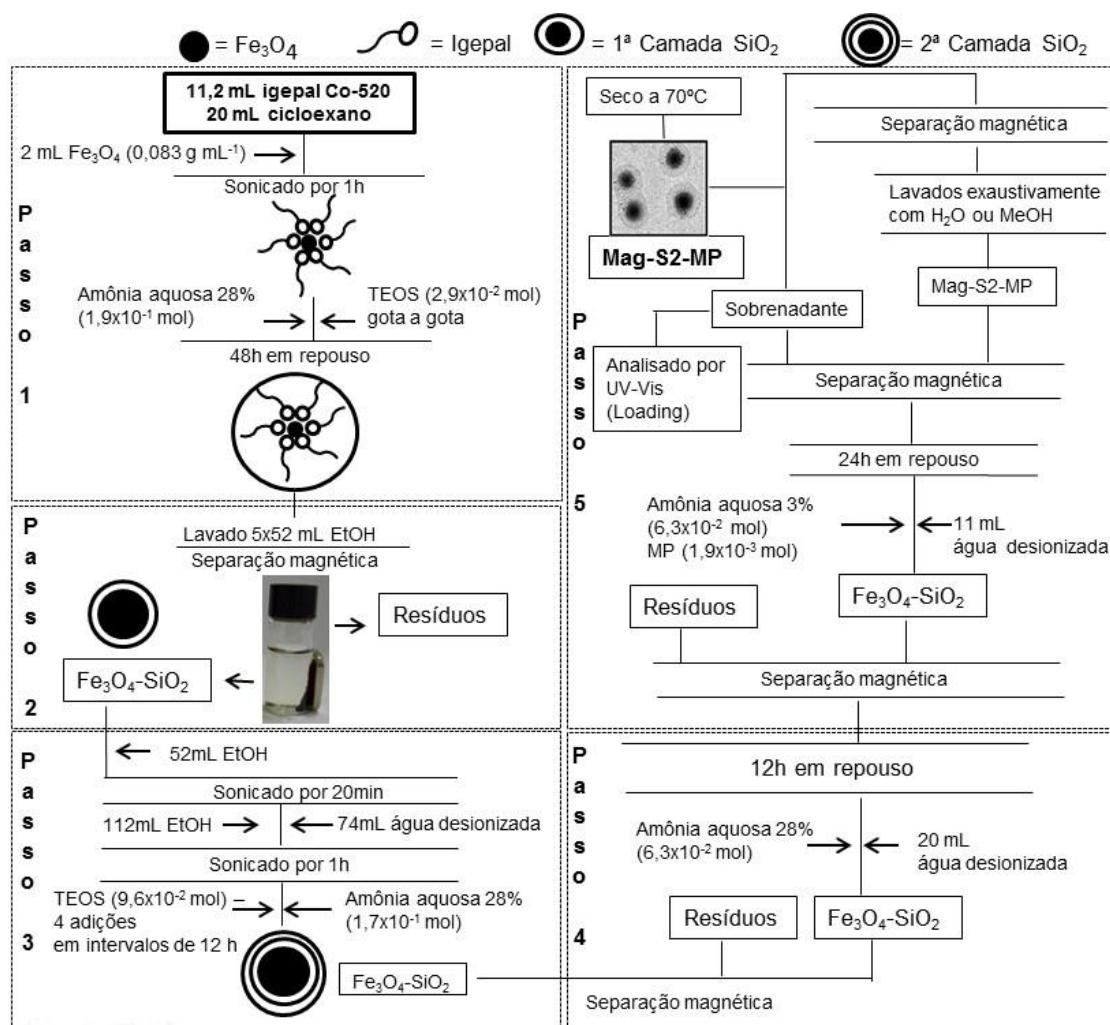


Figura 20: Esquema representativo da metodologia de síntese dos sólidos **Mag-S2-MP**.

No primeiro passo, 11,2 mL de Igepal CO-520 foi dissolvido em 20 mL de ciclohexano sobre sonicação branda, seguida da adição de 2 mL da suspensão etanólica de **Mag** previamente preparada, mantendo sonicação por 1 h. Em seguida foi adicionada a amônia aquosa 28 % ($1,9 \times 10^{-1} \text{ mol}$) e um volume de TEOS ($2,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$) foi adicionado gota a gota, e a suspensão mantida em repouso por 48 h. No segundo passo, a suspensão obtida foi lavada com etanol (5 x 52 mL), e a magnetita coberta por sílica (**Mag-S2**) foi separada da solução usando um ímã. No terceiro passo, **Mag-S2** foi tratado com 52 mL de etanol, e a suspensão resultante foi sonicada por aproximadamente 20 minutos, até a completa dispersão do sólido no solvente. Mais etanol (112 mL) e água desionizada (74 mL) foram adicionados à suspensão e a sonicação foi mantida por 1 h. Em seguida amônia aquosa 28 % ($1,7 \times 10^{-1} \text{ mol}$) foi adicionada sob agitação vigorosa, seguida por quatro adições de TEOS ($9,6 \times 10^{-2} \text{ mol}$) em intervalos regulares (12 h). No quarto passo, **Mag-S2** foi separada da suspensão usando um campo magnético e adicionada uma mistura de amônia aquosa 28 % ($6,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$) e água desionizada (20 mL). A suspensão foi mantida em repouso por 12 h. No quinto e último passo, **Mag-S2**

isolada foi misturada com amônia aquosa 3 % ($6,3 \times 10^{-2}$ mol), uma solução aquosa de MP catiônicas (**FeP2**, **MnP2** ou **MnP3** $1,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹), ou uma solução metanólica da MP neutra (**MnP1**, $1,9 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹) e água desionizada (11 mL). Em seguida, a suspensão foi mantida em repouso por 24 h, e o sobrenadante foi removido. Os sólidos (**Mag-S2-MP**) foram extensivamente lavados com água desionizada para as MP catiônicas e com metanol para a MP neutra e secos em uma estufa a 70 °C. A concentração de MP imobilizada em cada sólido foi indiretamente quantificada por UV-Vis pela medida da quantidade de MP retirada do suporte durante as lavagens. O sólido puro **Mag-S2** (ausência de MP) foi preparado da mesma maneira, em ordem a comparar as propriedades de **Mag-S2** com e sem MP. Os sólidos resultantes são referidos como **Mag-S2-MnP2** (sólido marrom alaranjado), **Mag-S2-FeP2** (sólido marrom), **Mag-S2-MnP3** (sólido marrom) e **Mag-S2-MnP1** (sólido bege). Os sólidos foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, MEV, MET, DRX, EDS e XPS.

2.4 - Estudo da atividade catalítica de degradação de corantes orgânicos

Para o estudo da atividade catalítica de degradação de corantes orgânicos, foram utilizados como catalisadores os sólidos preparados a partir da imobilização de **MnP2** e **MnP3** na magnetita revestida por sílica (**Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3**).

O corante orgânico investigado como substrato nas reações catalíticas de degradação oxidativa foi o corante catiônico Verde Brilhante (VB) (Figura 21). O oxidante utilizado foi o peróxido de hidrogênio (30 %).

Foram estudadas três proporções de reagentes nas reações: 1:5000:10, 1:5000:50 e 1:5000:100 (catalisador:oxidante:corante, proporção em quantidade de matéria respectivamente).

Foi preparada uma solução aquosa de partida do corante VB com concentração aproximada de 5×10^{-5} mol de onde se retiraram alíquotas para a preparação das amostras de reação.

A absortividade molar da principal banda do corante foi determinada previamente em solução aquosa utilizando a Lei de Lambert-Beer ($\epsilon = 4,2 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹; 625 nm).

Inicialmente foi investigada a atividade catalítica dos sólidos **Mag-S2-MP** na proporção em quantidade de matéria igual a 1:5000:10 (catalisador:oxidante:corante).

A um frasco de vidro (125 mL) adicionou-se uma alíquota de 10 mL ($3,4 \times 10^{-7}$ mol) da solução de partida do corante, um volume do oxidante ($1,7 \times 10^{-4}$ mol) e o catalisador sólido **Mag-S2-MnP2** ou **Mag-S2-MnP3** ($3,4 \times 10^{-8}$ mol). As reações foram agitadas magneticamente em banho termostatizado à 25 °C. O acompanhamento da degradação oxidativa do corante em cada reação foi feito por meio da retirada de alíquotas do meio de reação, que foram analisadas por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis pelo

acompanhamento da redução da banda de absorção típica do corante (625 nm) em intervalos de 10 minutos na primeira meia hora, após 30 minutos, de hora em hora até a sétima hora e após 24 h. Após a análise, as alíquotas foram re-colocadas ao meio de reação, não levando a alteração significativa na relação molar substrato/oxidante *versus* catalisador.

A seguir foram investigadas reações nas outras proporções em quantidade de matéria, nas mesmas condições experimentais já descritas.

Finalmente, reações controle de oxidação do corante na ausência do catalisador foram efetuadas nas mesmas condições experimentais adotadas quando o catalisador foi utilizado.

Após utilização nas reações catalíticas, os sólidos **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** foram lavados com água desionizada, secos na estufa a aproximadamente 70 °C e reutilizados duas vezes em novas reações de oxidação sob condições experimentais idênticas às do primeiro uso.

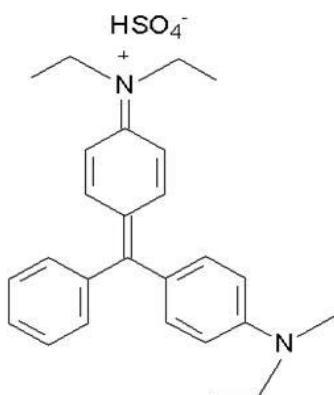


Figura 21: Estrutura do corante Verde Brilhante.

3 – Resultados e Discussões

3.1 – Revestimento da magnetita com sílica (Mag-S) e imobilização de metaloporfirinas (MP)

Visando facilitar a recuperação do catalisador do meio de reação, MP foram imobilizadas em magnetita revestida por sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (**Mag-S**; **S** = sílica, **Mag** = magnetita). Desta forma o catalisador pode ser facilmente recuperado do meio de reação apenas pela aproximação de um campo magnético externo (Figura 22) [93,100].



Figura 22: Imagens registradas durante a extração do sobrenadante da reação de oxidação usando o sólido **Mag-S2-MnP2**: (a) na ausência de campo magnético e (b) na presença de campo magnético.

A magnetita foi sintetizada pelo método de co-precipitação que consiste basicamente na mistura de sais de Fe^{2+} e Fe^{3+} em solução aquosa (proporção em quantidade de matéria $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}$ de 2:1) e adição de íons hidroxila (Equação 7), a qual leva à precipitação completa do composto em pH na faixa de 9 a 14 [108,110,112].



Equação 7

O processo de recobrimento das partículas de magnetita por sílica ocorre por meio da formação de uma microemulsão reversa devido à presença do igeal (Polioxietileno nonil fenil éter – um surfactante que forma micelas ao redor das esferas) em cicloexano (Figura 23). A formação da micela reversa estabiliza as partículas de **Mag**, evitando a coalescência, permitindo seu recobrimento uniforme com sílica, e dando origem a um material bem dispersado e com distribuição de tamanho homogêneo [105,111,113].

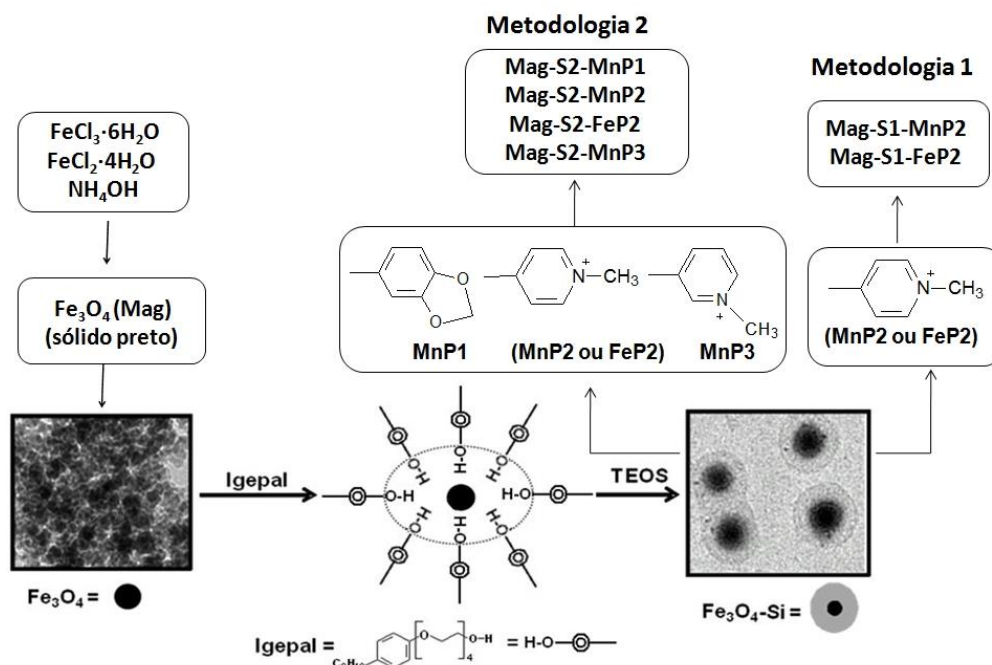


Figura 23: Representação esquemática da preparação de **Mag** recoberta por sílica (**Mag-S**).

Durante o procedimento de recobrimento de **Mag** com sílica, várias etapas de adição de amônia e TEOS foram efetuadas para fornecer partículas de **Mag** com várias camadas de sílica. Desta forma reduz-se a exposição de **Mag** durante as reações catalíticas empregando as MP imobilizadas em **Mag-S**.

Na última etapa foram adicionadas as MPs de interesse, onde se obteve a partir da metodologia 1, os sólidos denominados **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S1-FeP2** e a partir da metodologia 2 obteve-se os sólidos denominados **Mag-S2-MnP1**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3**, como mostra a Figura 23.

3.2 – Caracterização

3.2.1 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A Figura 24 mostra a imagem de MET das partículas de **Mag** e as Figura 25a e 26a mostram as imagens de MET das partículas de **Mag** recobertas por sílica (**Mag-S1** e **Mag-S2**, respectivamente).

Pode-se observar que a sílica reveste completamente as partículas de **Mag**. Tal revestimento efetivo é importante para prevenir a participação do sólido magnético nas reações catalíticas, visto que é sabido que muitas reações de oxidação podem ser catalisadas por estas partículas [114-116].

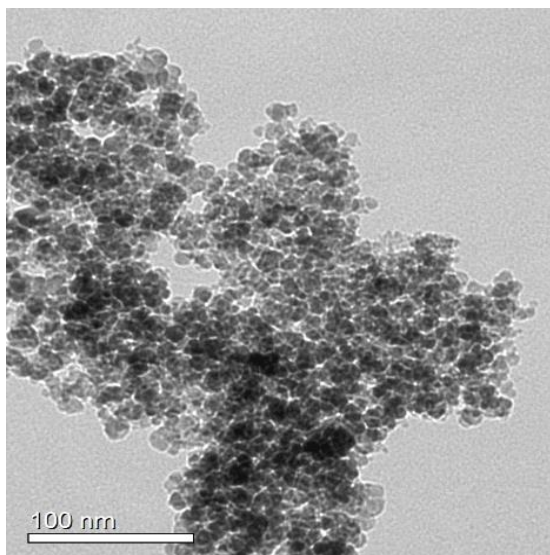
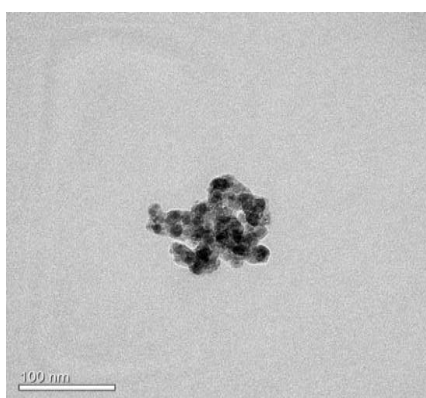
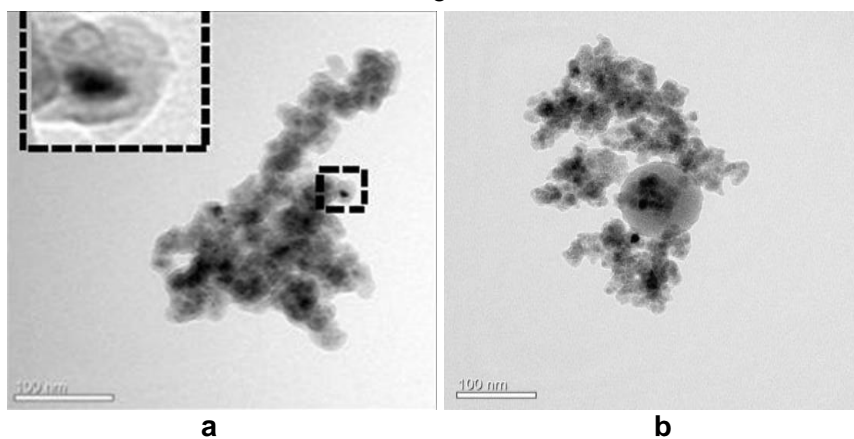


Figura 24: Imagem de MET do sólido **Mag**.



c



a

b

Figura 25: Imagens de MET dos sólidos: (a) **Mag-S1**, (b) **Mag-S1-MnP2** e (c) **Mag-S1-FeP2**.

Após a imobilização das MP nos sólidos **Mag-S1** e **Mag-S2** (Figura 25b-c, Figura 26b-d e Figura 27) observam-se as mesmas características morfológicas dos sólidos **Mag-S** sem MP (Figura 25a e Figura 26a). Observa-se que os pontos escuros correspondentes a magnetita são completamente revestidos pela sílica, região mais clara na imagem, o que

corroborar as análises de difração de raios X e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, que serão mostradas mais adiante [107,117].

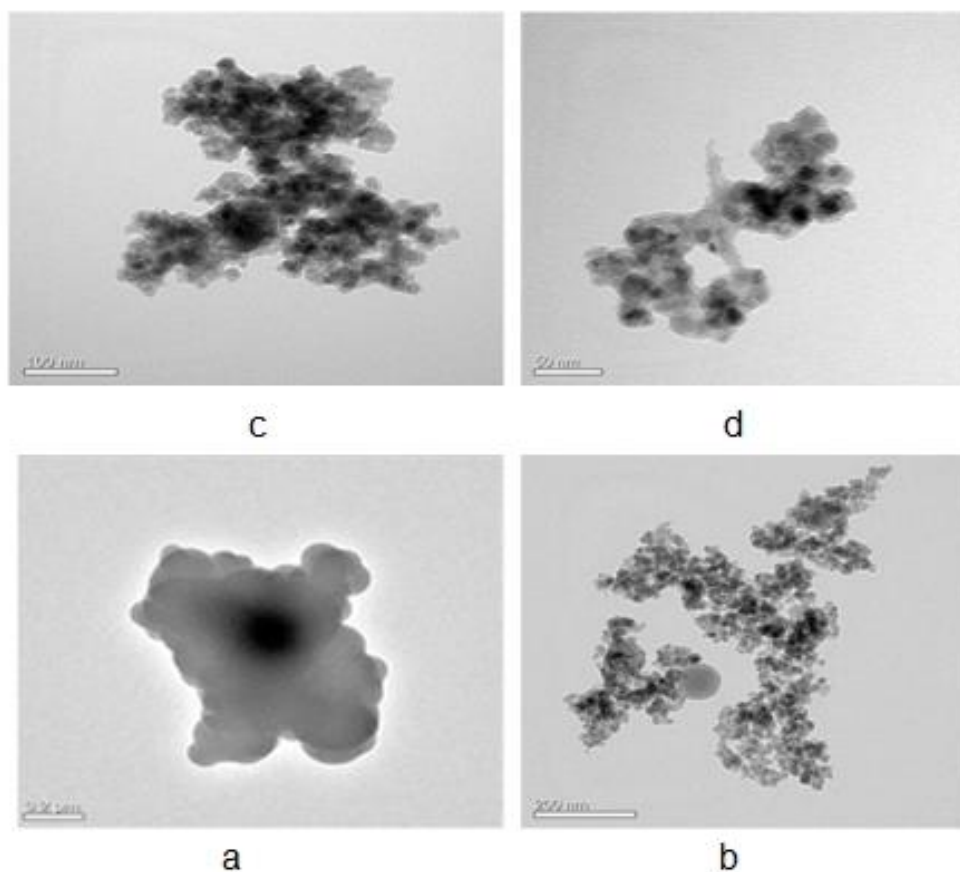


Figura 26: Imagens de MET dos sólidos: (a) **Mag-S2**, (b) **Mag-S2-MnP2**, (c) **Mag-S2-MnP1** e (d) **Mag-S2-FeP2**.

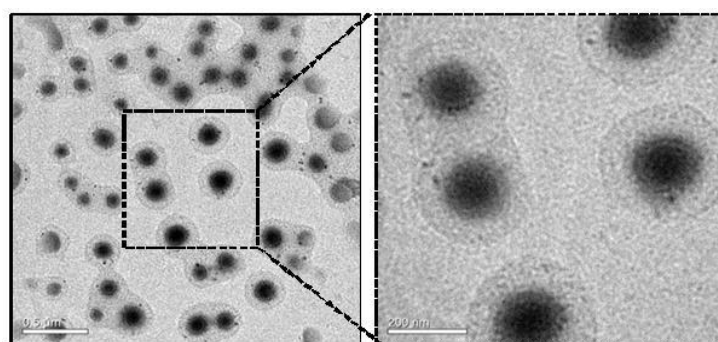


Figura 27: Imagem de MET do sólido **Mag-S2-MnP3**.

A microscopia eletrônica de transmissão permite obter imagens a partir de materiais cristalinos que compõem a amostra. A formação deste tipo de imagem, conhecida como imagem em campo escuro, se dá por meio do fenômeno físico conhecido como difração. Para isto, o feixe de elétrons principal do microscópio é bloqueado, deixando-se passar pela amostra apenas os elétrons que são difratados por esta. Assim, podemos associar

as imagens em campo claro com as imagens obtidas em campo escuro de uma dada amostra e obtermos informações a respeito da cristalinidade desta amostra analisada [118].

A Figura 28 mostra as imagens de campo claro e de campo escuro obtidas para uma mesma região da amostra **Mag-S2**.

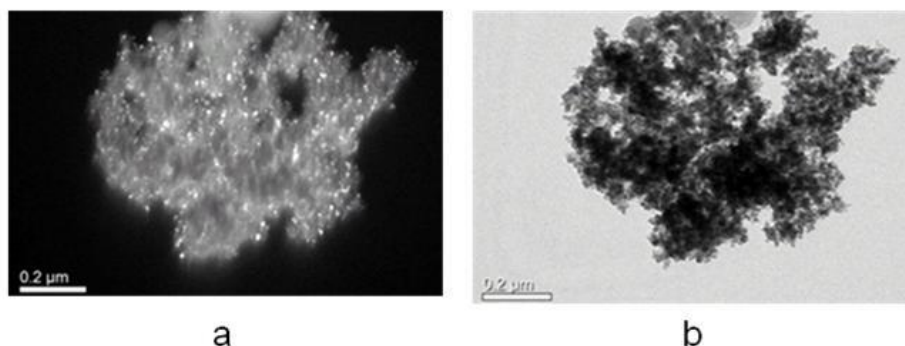


Figura 28: Imagens de MET dos sólidos **Mag-S2**: (a) campo escuro e (b) campo claro.

Na imagem de campo escuro (Figura 28a) as áreas claras correspondem à difração de elétrons causada pelas partículas de **Mag**. Considerando que a magnetita seja a única fase cristalina presente no sólido **Mag-S2**, então as áreas mais brilhantes presentes na imagem de campo escuro (Figura 28a) podem indicar a localização e distribuição das partículas cristalinas no sólido amorfo. Sendo assim a comparação com a imagem de campo claro (Figura 28b) pode revelar que as partículas de **Mag** estão homogeneamente dispersas em toda a extensão da amostra e que durante a formação da partícula analisada não houve segregação de material magnético na sílica.

A Figura 29 mostra o histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas de **Mag** revestida com sílica contendo MP imobilizada (**Mag-S2-MnP2**), obtido a partir da medida de pelo menos 100 partículas analisadas na imagem de MET.

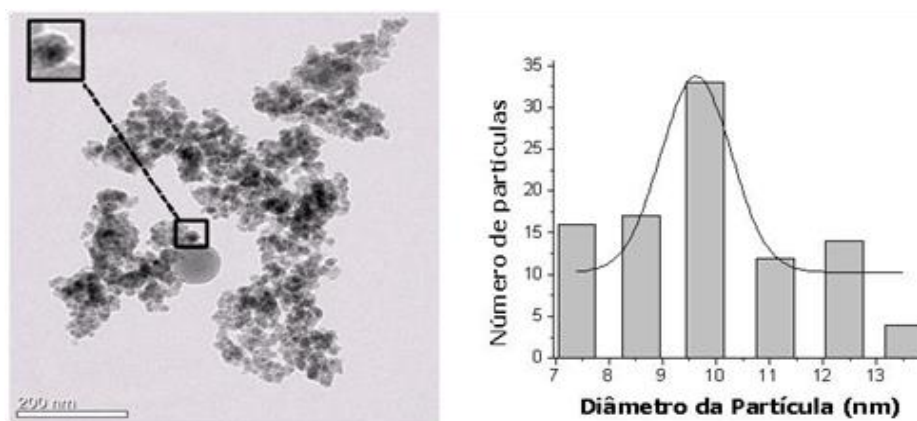


Figura 29: Imagem de MET do sólido **Mag-S2-MnP2** e histograma de diâmetro das partículas (D_{MET} : diâmetro médio).

As análises de MET dos sólidos **Mag-S-MP** indicam que o diâmetro médio das partículas de **Mag** e de **Mag-S2-MnP2** é de aproximadamente $7,44 \pm 4,81$ e $9,88 \pm 5,57$ nm, respectivamente, sendo assim, a espessura da camada de sílica formada sobre as partículas de magnetita durante o processo de síntese pode ser estimada em aproximadamente 1,22 nm.

A adição de uma concentração muito alta de TEOS de uma só vez também pode levar à formação de partículas isoladas de sílica sem o núcleo da magnetita. Por outro lado, usar uma maior proporção de reagentes, incluindo TEOS, pode favorecer a formação de uma camada mais espessa de sílica sob **Mag** sem alterar qualitativamente suas propriedades magnéticas. Contudo como não se obteve imagens de MET dos sólidos **Mag-S1** suficientes para se obter um histograma de distribuição de tamanho da partícula, não se pode afirmar que a camada de sílica formada no sólido **Mag-S2**, onde foi adicionada uma maior quantidade dos reagentes necessários para a formação da sílica (amônia aquosa, TEOS, etanol e água), é mais espessa que no sólido **Mag-S1**.

Rossi e colaboradores [93] e Jacinto e colaboradores [107] sintetizaram magnetita pelo método de coprecipitação e obtiveram a partir das imagens de MET o histograma de diâmetro médio das partículas de 10 nm, e revestiram estas partículas com sílica em um processo envolvendo os mesmos reagentes, porém em concentrações diferentes das utilizadas neste trabalho, em um procedimento envolvendo uma única etapa, e utilizando polioxietileno(5)isooctilfenil éter como surfactante, resultando em esferas de sílica de ~ 60 nm, o que resulta na camada de sílica de 50 nm, mais espessa que a camada obtida neste trabalho. Tal resultado pode ser decorrente da maior concentração de TEOS utilizada pelos autores.

Yi e colaboradores [105] relataram que a espessura da camada de sílica formada sobre o núcleo magnético de maguemita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 12,5$ nm) pode ser ajustada de acordo com o controle da síntese, onde ocorre o aumento da espessura da camada de sílica com o aumento da concentração de TEOS, o tempo de envelhecimento e diminuição do volume de magnetita e surfactante, onde os autores obtiveram camada de sílica que variou de 1,8 a 30 nm de espessura.

Wang e colaboradores [111] realizaram a síntese das nanopartículas magnéticas sob as mesmas condições, porém em diferentes concentrações das utilizadas neste trabalho e obtiveram **Mag** com diâmetro médio de 5 nm, e após revestimento com sílica as imagens de MET mostraram diâmetro de 200 nm. A camada mais espessa de sílica obtida pelos autores é decorrente da maior concentração de TEOS e amônia, bem como da menor concentração de magnetita e igepal, como já relatado por Yi e colaboradores [105].

Rayati e colaboradores [119] sintetizaram maguemita (Fe_2O_3) e revestiram com sílica MCM-41, e por meio das imagens de MET obtiveram diâmetro médio entre 80-90 nm, superior ao obtido neste trabalho, visto que MCM-41 é um material mais poroso e com maior área superficial que a sílica obtido pelo processo sol-gel e consequentemente o tamanho das partículas são maiores.

3.2.2 – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica (XPS) é uma técnica sensível ao estado das superfícies. Consiste em irradiar a amostra com raios X de preferência monoenergéticos e analisar a energia dos elétrons emitidos. Os fótons de raios X têm um poder de penetração no sólido na ordem de 1 a 10 micrômetros, contudo somente elétrons próximos à superfície da amostra contribuem [120-121].

O espectro de XPS consiste em um gráfico da intensidade em função da energia cinética dos elétrons como resultado da incidência de raios X. Com essa técnica é possível analisar praticamente todos os elementos da tabela periódica, com exceção de H e He, pois estão abaixo do fator de sensibilidade da técnica [120-121].

Na identificação dos elementos presentes na superfície a intensidade é proporcional ao número de átomos no volume detectado, permitindo, portanto, obter-se informação sobre a composição química na superfície de uma amostra e suas concentrações relativas, bem como o ambiente químico dos elementos e ainda seus estados de oxidação [121].

A análise de XPS da amostra **Mag-S2-MnP2** (Figura 30b) mostra que esta é composta basicamente por oxigênio e silício, em uma razão atômica de Si/O de 0,5 além de uma pequena quantidade de ferro. O cálculo da razão atômica Si/O foi realizado utilizando-se as porcentagens atômicas fornecidas pela análise, como mostra a Tabela 3. Para a amostra **Mag-S1-MnP2** (Figura 30a e Tabela 3) a análise de XPS mostra que é possível observar que esta é formada por oxigênio, silício e ferro, porém não é possível estabelecer a razão Si/O, pois a análise mostrou um excesso de oxigênio que pode ter origem tanto da magnetita (Fe_3O_4), quanto da sílica (SiO_2) [122]. No entanto, olhando para as porcentagens atômicas obtidas na análise de XPS (Tabela 3) pode-se inferir que a quantidade de ferro presente na amostra **Mag-S1-MnP2** é maior que na amostra **Mag-S2-MnP2**, e que a camada de sílica formada em **Mag-S2-MnP2** é mais espessa, considerando-se a maior porcentagem atômica de silício. Isso já era esperado visto que durante o processo de síntese dos sólidos foram utilizadas diferentes proporções molares dos reagentes que tendem a levar a formação da camada de sílica mais ou menos espessa.

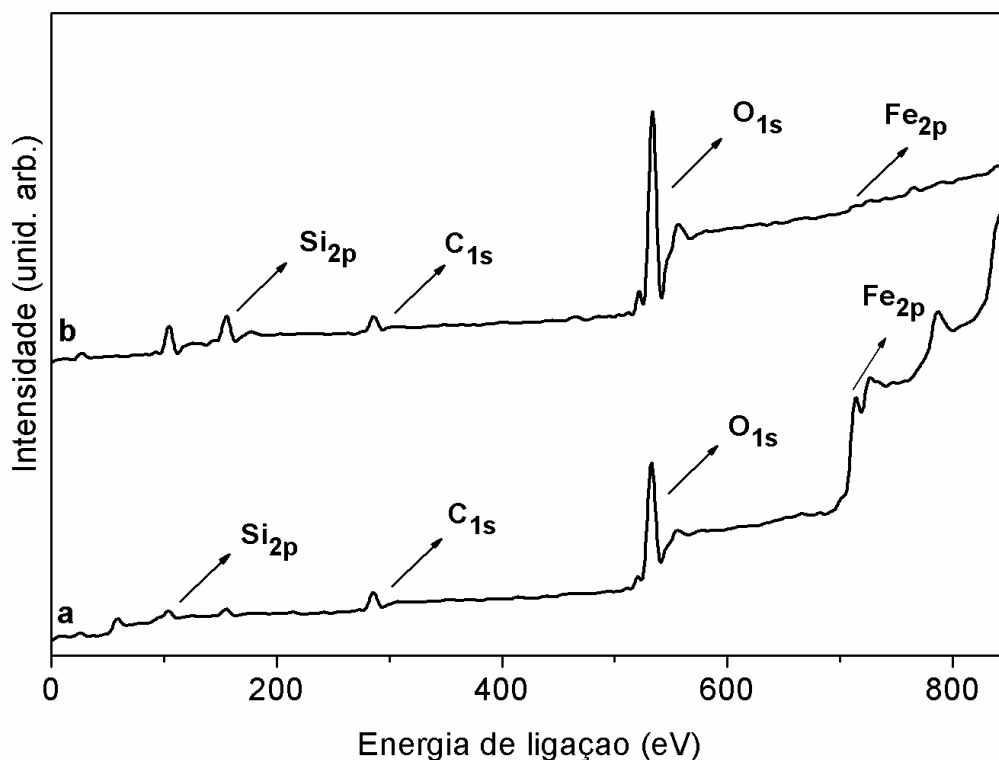


Figura 30: Espectro de XPS dos sólidos: (a) **Mag-S1-MnP2** e (b) **Mag-S2-MnP2**.

Tabela 3: Porcentagens atômicas dos sólidos **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** determinadas a partir da análise de XPS.

% Atômica	Mag-S1-MnP2	Mag-S2-MnP2
Si	17,345	33,507
O	72,328	66,138
Fe	10,326	0,356
Si/O	0,239	0,506
Fe/O	0,143	0,005

Na síntese do sólido **Mag-S2-MnP2**, em contraste com a síntese do sólido **Mag-S1-MnP2**, utilizou-se uma proporção maior de reagentes, inclusive TEOS, o que pode levar a formação de uma camada mais espessa de sílica sobre a magnetita.

Devido às baixas concentrações de MP imobilizada nos suportes (**Mag-S1** e **Mag-S2**), os elementos que compõe **MnP2** não foram identificados.

3.2.3 – Espectrometria de energia dispersiva (EDS)

A técnica de EDS é um dos recursos associados a MEV e permite determinar a composição química de materiais, em como quantificar os elementos presentes na

amostra em porcentagem atômica a partir da emissão de raios X característicos. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia. A energia do fóton de raios X emitido é uma função dos níveis de energia do átomo. Como o nível de energia dos átomos são bem definidos e característicos de cada tipo de átomo, a energia do fóton de raios X é específica de cada elemento, sendo assim é possível determinar quais elementos químicos estão presentes naquela amostra [123].

A profundidade de penetração do feixe aumenta com o aumento da tensão de aceleração do feixe primário. O volume de interação também será mais profundo quando o material for de baixa densidade, ou seja, a composição da amostra for de um baixo número atômico [123].

A partir dos resultados das análises de EDS foi possível fazer também uma relação qualitativa da composição química aproximada das amostras **Mag-S1-MnP2** (Figura 31) e **Mag-S2-MnP2** (Figura 32).

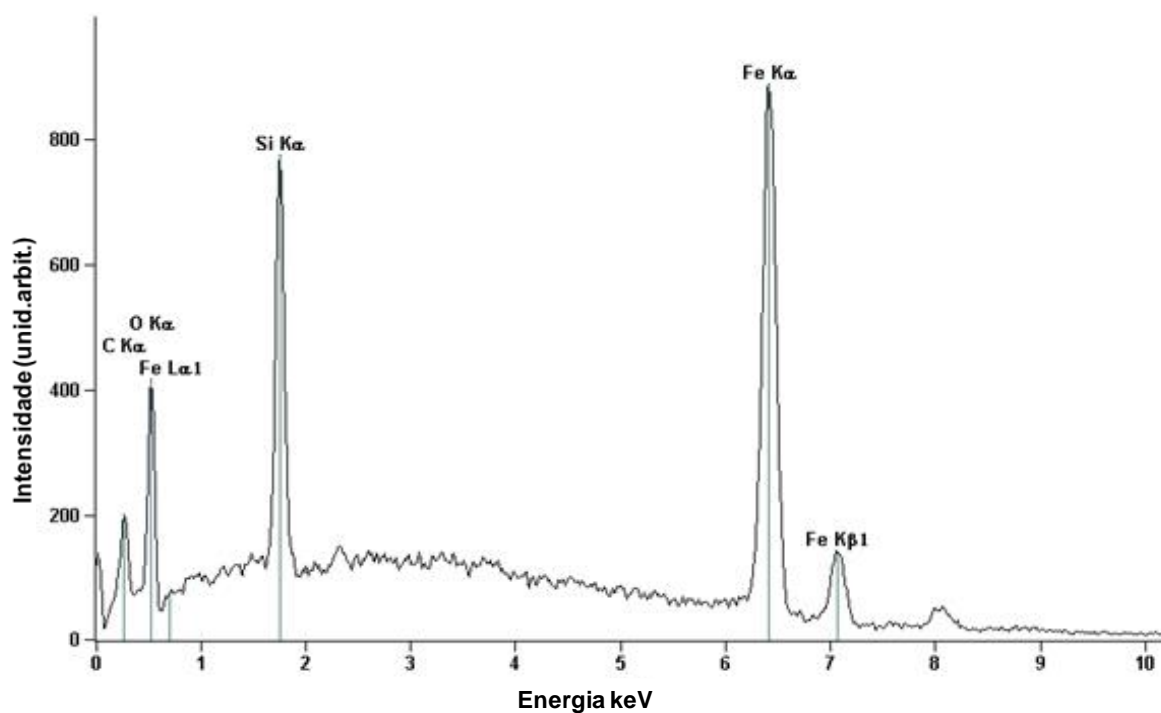


Figura 31: Espectro Microanálise de raios X por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o sólido **Mag-S1-MnP2**.

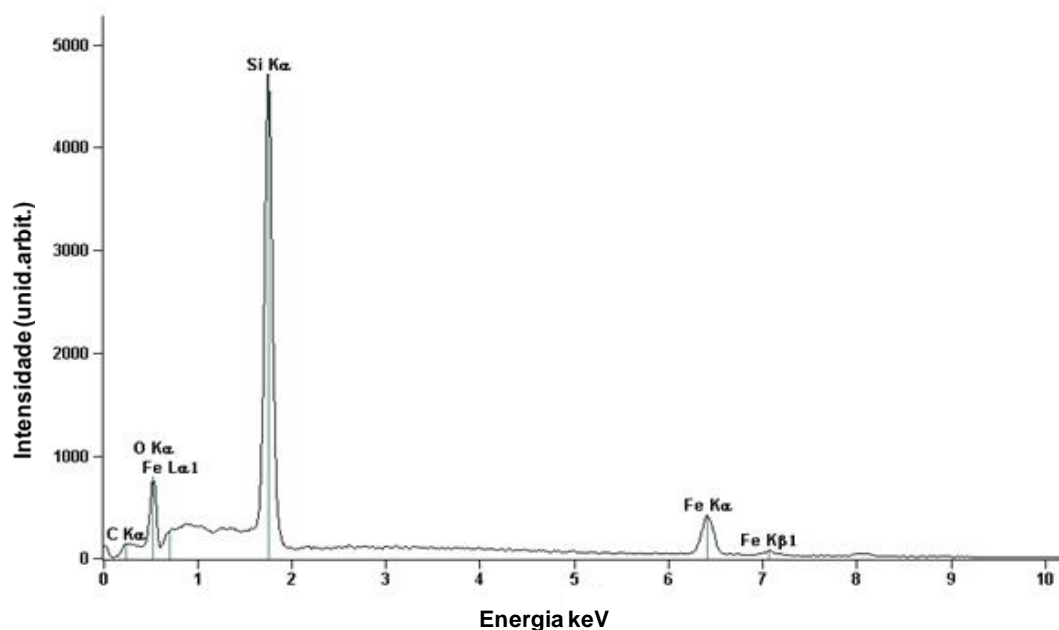


Figura 32: Espectro de Microanálise de raios X por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para o sólido **Mag-S2-MnP2**.

Observou-se, como esperado, que as amostras analisadas são formadas por Si, O e Fe (Figura 31 e 32). A partir dos espectros de EDS foi possível construir uma tabela com as relações de porcentagens atômicas dos elementos encontrados nas amostras analisadas (Tabela 4). Pode-se observar que a relação Si/O e Fe/O não é condizente com o esperado para as amostras segundo o cálculo teórico das relações das porcentagens (SiO_2 - Si/O = 0,5; Fe_3O_4 - Fe/O = 0,75). Porém, pode-se inferir que a quantidade de ferro presente na amostra **Mag-S1-MnP2** é maior que na amostra **Mag-S2-MnP2**, e que a camada de sílica formada em **Mag-S2-MnP2** é mais espessa, visto que a porcentagem atômica de ferro é maior na amostra **Mag-S1-MnP2** e a porcentagem atômica de silício é maior na amostra **Mag-S2-MnP2**. Estes resultados corroboram qualitativamente aos resultados obtidos na análise de XPS, MET e DRX.

Tabela 4: Porcentagens atômicas dos sólidos **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** determinadas a partir da análise de EDS.

% Atômica	Mag-S1-MnP2	% Erro	Mag-S2-MnP2	% Erro
C	50,20	+/- 3,62	49,30	+/- 2,96
O	20,07	+/- 0,82	26,17	+/- 0,98
Si	5,70	+/- 0,12	18,41	+/- 0,11
Fe	24,04	+/- 0,42	6,12	+/- 0,19
Si/O	0,28	-	0,23	-
Fe/O	1,19	-	0,70	-

Este comportamento já era esperado, visto que, no processo de síntese do sólido **Mag-S2-MnP2** a proporção molar dos reagentes que levam a formação da sílica pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (TEOS, amônia aquosa, etanol e água) é maior que no processo de síntese do sólido **Mag-S1-MnP2**.

Devido à baixa concentração da MP imobilizada nos suportes (**Mag-S1** e **Mag-S2**), somente o carbono, referente ao anel porfirínico foi observado, os elementos que compõe **MnP2** não foram identificados.

3.2.4 – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 33 apresenta os espectros de infravermelho dos sólidos **Mag**, **Mag-S2**, **Mag-S2-MnP2** e **MnP2** (Figura 33a-d). Os espectros das diferentes amostras de sólido **Mag** tem em comum a presença das bandas na região de 3500 e 1600 cm^{-1} , provenientes da vibração de ligação O-H e H-O-H de moléculas de água adsorvida e a banda na região de 580 cm^{-1} que é atribuída à vibração de estiramento da ligação Fe-O da magnetita [124-126].

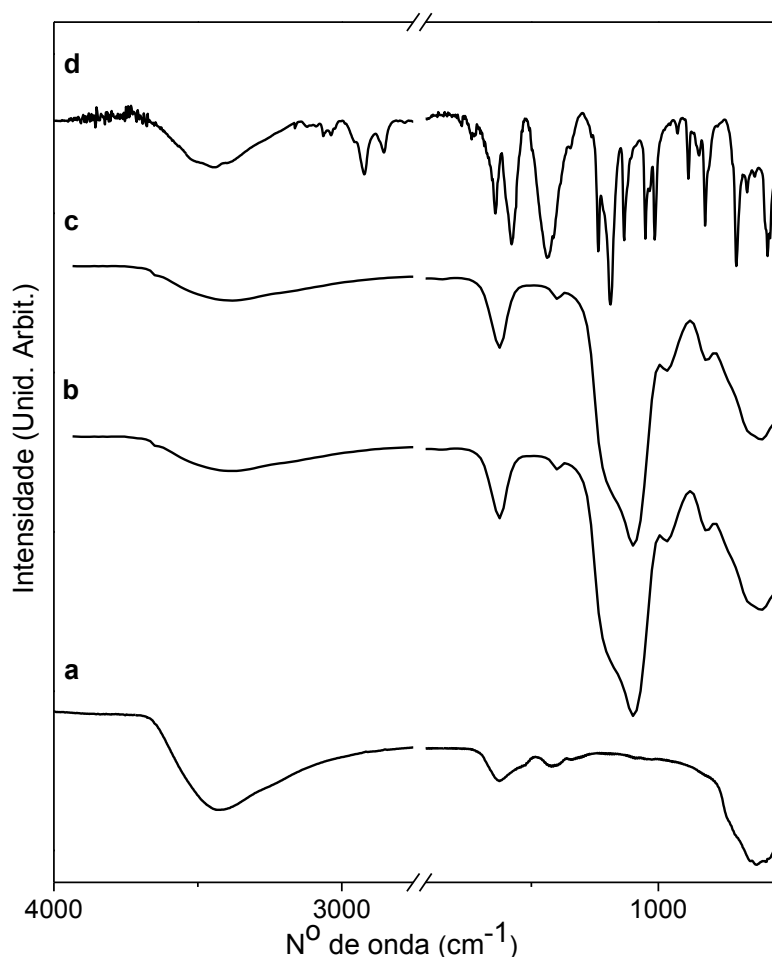


Figura 33: Espectro de FTIR dos sólidos: (a) **Mag**, (b) **Mag-S2**, (c) **Mag-S2-MnP2** e (d) **MnP2**.

Mag-S2 (Figura 33b) e **Mag-S2-MnP2** (Figura 33c) também exibem o perfil espectral típico de sílica [127-129]: uma larga banda na região de 3500 cm^{-1} , característica das vibrações de deformação axial dos grupos Si-OH, presentes na superfície da sílica. Além desta, observaram-se também outras bandas características dos sólidos de sílica: 1100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento Si-O-Si presentes no interior da sílica, 950 cm^{-1} atribuída à vibração Si-OH e a 790 cm^{-1} associada à deformação do grupo Si-O. As bandas relativas à **MnP2** (Figura 33d) não são observadas no espectro do sólido **Mag-S2-MnP2** (Figura 33c). Este fato pode ser atribuído à baixa concentração do complexo no suporte. Sendo assim observadas apenas as intensas bandas provenientes da sílica neste sólido de **Mag-S2-MnP2** [34,36,124-125,127,129].

3.2.5 – Difratometria de raios X (DRX)

O difratograma de raios X de pó da magnetita (Figura 34a) mostra a presença de seis picos de difração entre $30-70^\circ$ (2θ) o qual está em concordância com os valores relatados para este tipo de sólido (JCPDS, card N° 89-0950 – anexo 1). Este padrão de DRX é consistente com o padrão reportado previamente para a amostra Fe_3O_4 por Wang e colaboradores [130], bem como por Saeedi e colaboradores [109].

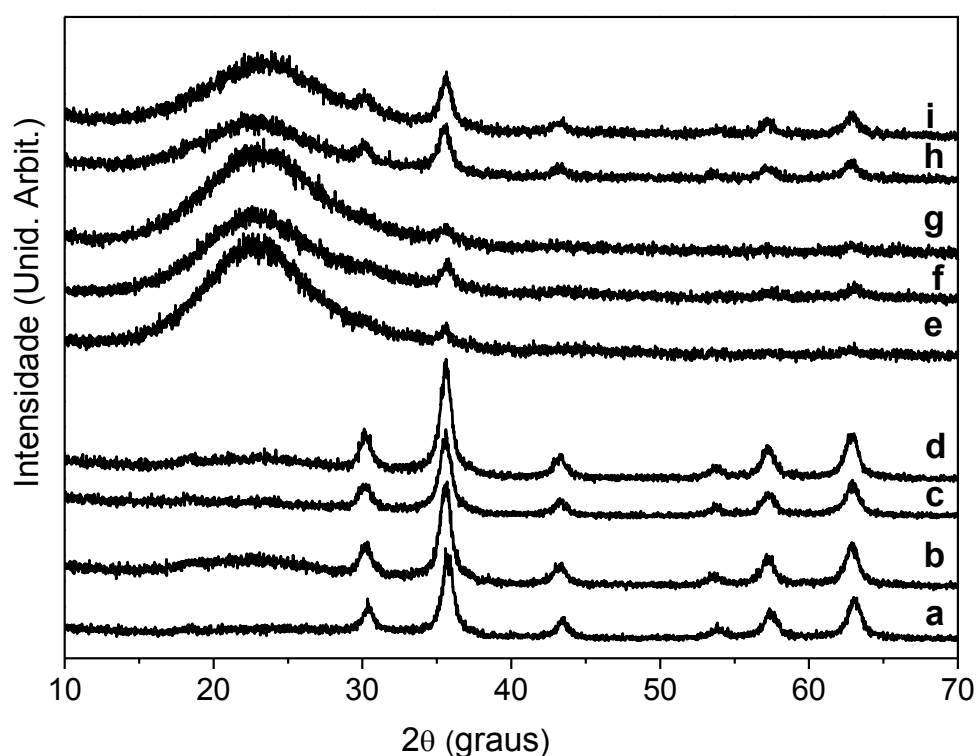


Figura 34: Difratomogramas de raios X de pó dos sólidos: (a) **Mag**, (b) **Mag-S1**, (c) **Mag-S1-MnP2**, (d) **Mag-S1-FeP2**, (e) **Mag-S2**, (f) **Mag-S2-MnP3**, (g) **Mag-S2-FeP2**, (h) **Mag-S2-MnP2** e (i) **Mag-S2-MnP1**.

Além dos picos de difração de **Mag**, os difratogramas de raios X de pó dos sólidos **Mag-S** (Figura 34b-i) mostram ainda um halo característico de sólido amorfo na região de $20-30^\circ$ (2θ), atribuído a sílica, o que corrobora aos dados obtidos por Liu e colaboradores [117] e outros [34,36,117,127,131-132]. Sendo assim, pode-se concluir que a sílica foi eficientemente formada sobre as partículas de **Mag**, e que a estrutura cristalina da magnetita é preservada [117,132-134].

O diâmetro médio das nanopartículas de **Mag** foi determinado também por meio de dados de DRX usando a equação de Debye-Scherrer's: $D(hkl) = 0,94\lambda/\beta\cos\theta$ [135].

Os dados relativos ao pico (311) do sólido Fe_3O_4 (Figura 34a) indicam um diâmetro de partícula de 8,1 nm, o que corrobora ao diâmetro médio das nanopartículas de **Mag** obtidas por imagens de MET ($7,44 \pm 4,81$ nm), Figura 29, e com o diâmetro de partícula de maguemita (Fe_2O_3) de 10 nm obtido por Santos e colaboradores [108].

De Almeida e colaboradores [136] obtiveram diâmetro médio das partículas de maguemita usando imagens de MET de 9 nm e de 7 nm por DRX, comparáveis ao diâmetro médio obtido neste trabalho.

O diâmetro médio das nanopartículas de **Mag-S** aqui calculados ainda estão em concordância com os dados obtidos por Fu e colaboradores [110] de 9 nm de diâmetro usando DRX.

O difratograma de raios X dos sólidos **Mag-S2** (Figura 34e-i) mostram picos de Fe_3O_4 de baixa intensidade quando comparados com **Mag** (Figura 34a) e **Mag-S1** (Figura 34b-d), provavelmente devido a presença de camada de sílica mais espessa em **Mag-S2**, visto que foi utilizado uma maior concentração de TEOS para preparar estes sólidos. Além disso, observa-se maior intensidade do halo na região de $20-30^\circ$ (2θ), típico de um material amorfo, para os sólidos **Mag-S2** (Figura 34e-i) quando comparada com os sólidos **Mag-S1** (preparados utilizando uma menor concentração de TEOS - Figura 34b-d) [105]. O difratograma de raios X (Figura 34b-i) juntamente com as imagens de MET confirmam o revestimento das partículas de **Mag** com sílica.

3.2.6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A imagem de MEV do sólido **Mag** (Figura 35), sugere que as partículas deste sólido não apresentam claramente a morfologia esférica. Porém, a morfologia esférica fica evidente após **Mag** ser revestida por sílica (**Mag-S1** e **Mag-S2**, Figura 36a e Figura 37a, respectivamente) e também após a imobilização das MP (Figura 36b-c e Figura 37b-e), como esperado quando a partícula magnética é revestida por sílica preparada pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico [100,106,109-110].

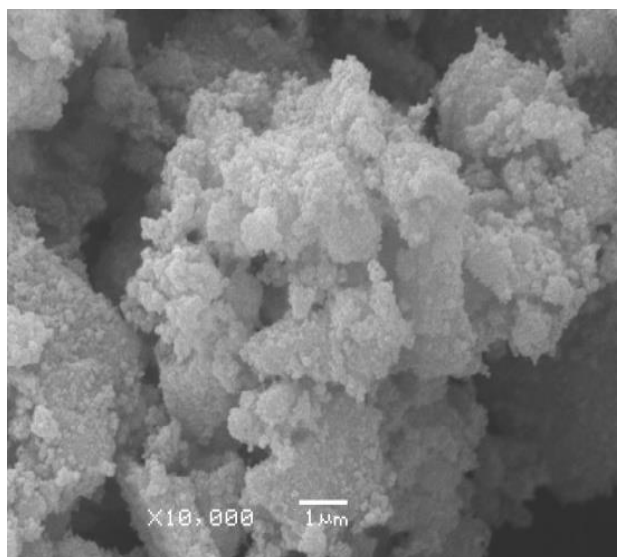
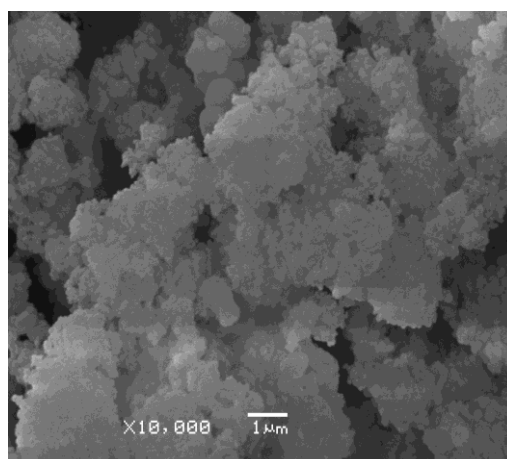
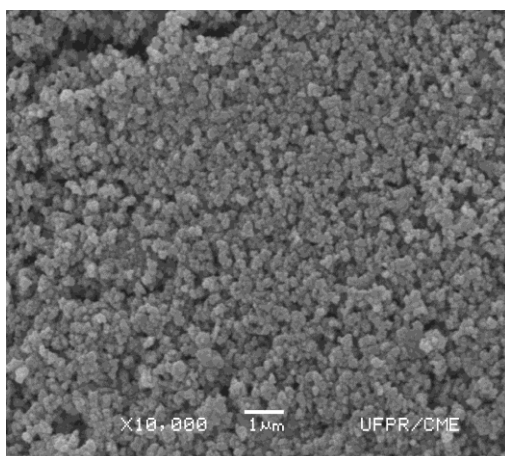


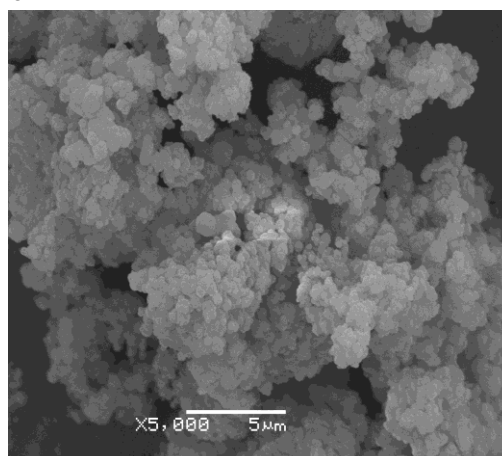
Figura 35: Imagem de MEV do sólido **Mag**.



c



a



b

Figura 36: Imagens de MEV dos sólidos: (a) **Mag-S1**, (b) **Mag-S1-FeP2** e (c) **Mag-S1-MnP2.m**

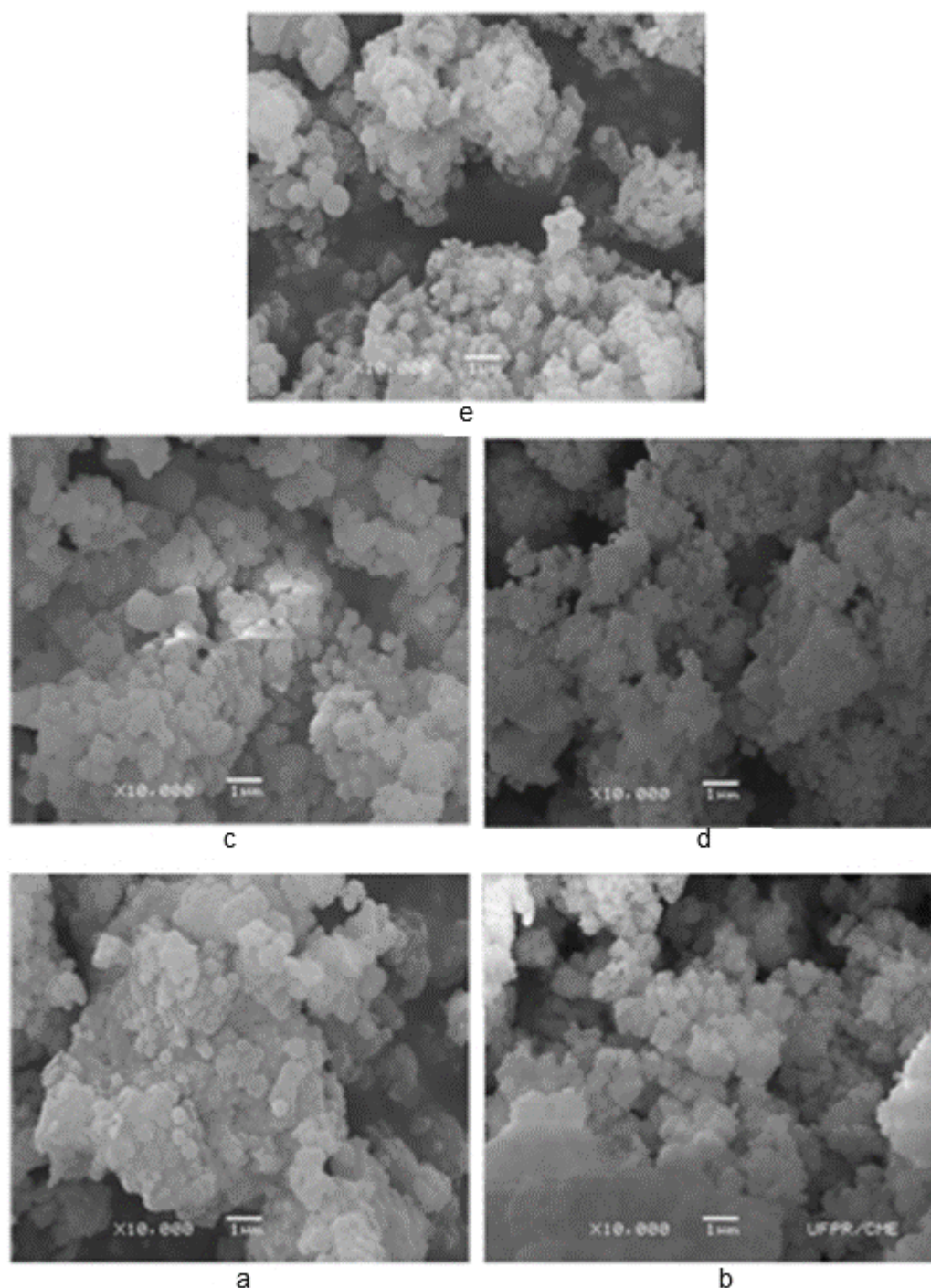


Figura 37: Imagens de MEV dos sólidos: (a) **Mag-S2**, (b) **Mag-S2-MnP1**, (c) **Mag-S2-FeP2**, (d) **Mag-S2-MnP2** e (e) **Mag-S2-MnP3**.

3.2.7 – Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foi utilizada para analisar as soluções sobrenadantes resultantes dos processos de obtenção das partículas magnéticas revestidas por sílica após a adição das metaloporfirinas. Sendo assim, por meio do conhecimento da quantidade de matéria adicionada ao processo e da

quantidade de matéria removida no sobrenadante (bem como nos solventes de lavagem dos sólidos após síntese) pode-se calcular a quantidade de metaloporfirina restante nos sólidos preparados. Para tanto foi necessário o prévio conhecimento da absorvidade molar da banda Soret das MP nos referidos solventes utilizados nas reações.

A partir destes dados, determinou-se a porcentagem de imobilização das MP no suporte (*loading*). A Tabela 5 ilustra os resultados de porcentagem de imobilização dos complexos no suporte bem como a concentração de MP no suporte resultante do processo de imobilização para todos os sólidos obtidos.

Tabela 5: Porcentagem de imobilização das MP em **Mag-S**.

Sólido	Porcentagem de imobilização (%) ^a	<i>Loading</i> (Concentração de MP no suporte) (mol g ⁻¹)
Mag-S1-MnP2	95	3,61 x 10 ⁻⁵
Mag-S2-MnP2	96	1,69 x 10 ⁻⁵
Mag-S1-FeP2	100	4,82 x 10 ⁻⁵
Mag-S2-FeP2	97	6,76 x 10 ⁻⁶
Mag-S2-MnP3	100	5,79 x 10 ⁻⁶
Mag-S2-MnP1	2	1,75 x 10 ⁻⁷

^aValores calculados com base na massa inicial de MP utilizada nos processos de preparação dos sólidos **Mag-S**.

A Tabela 5 mostra que para as MP catiônicas (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**) obteve-se sólidos com concentração na faixa 10⁻⁵ e 10⁻⁶ mol MP/g de suporte, correspondendo a quase 100 % de imobilização, enquanto que com a MP neutra (**MnP1**) obteve-se o sólido com concentração de 10⁻⁷ mol MP/g de suporte, com uma porcentagem de imobilização de apenas 2 %. Esta diferença significativa na porcentagem de imobilização de porfirinas catiônicas e neutra é atribuída à forte interação dos grupos Si-OH presentes na superfície da sílica com as cargas positivas das MP catiônicas, levando a interações polares e favorecendo a imobilização das MP carregadas, em contraste com a MP neutra que é fracamente imobilizada neste suporte o que facilita a sua lixiviação durante o processo de lavagem do sólido [31,137].

Para comprovar a presença das metaloporfirinas nos suportes **Mag-S1** e **Mag-S2**, os sólidos **Mag-S-MP** foram caracterizados de forma qualitativa por espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis (Figura 38).

Os espectros eletrônicos das metaloporfirinas livres **FeP2**, **MnP2**, **MnP3** e **MnP1** (Figura 38a-d) mostram a banda Soret típica de cada MP na região de 420-475 nm. Quando estes espectros são comparados aos espectros dos sólidos **Mag-S1-FeP2**, **Mag-**

S2-FeP2, Mag-S1-MnP2, Mag-S2-MnP2 e Mag-S2-MnP3, (Figura 38e-i) foi possível confirmar a presença dos complexos no suporte, uma vez que estes apresentam a banda Soret típica de cada MP.

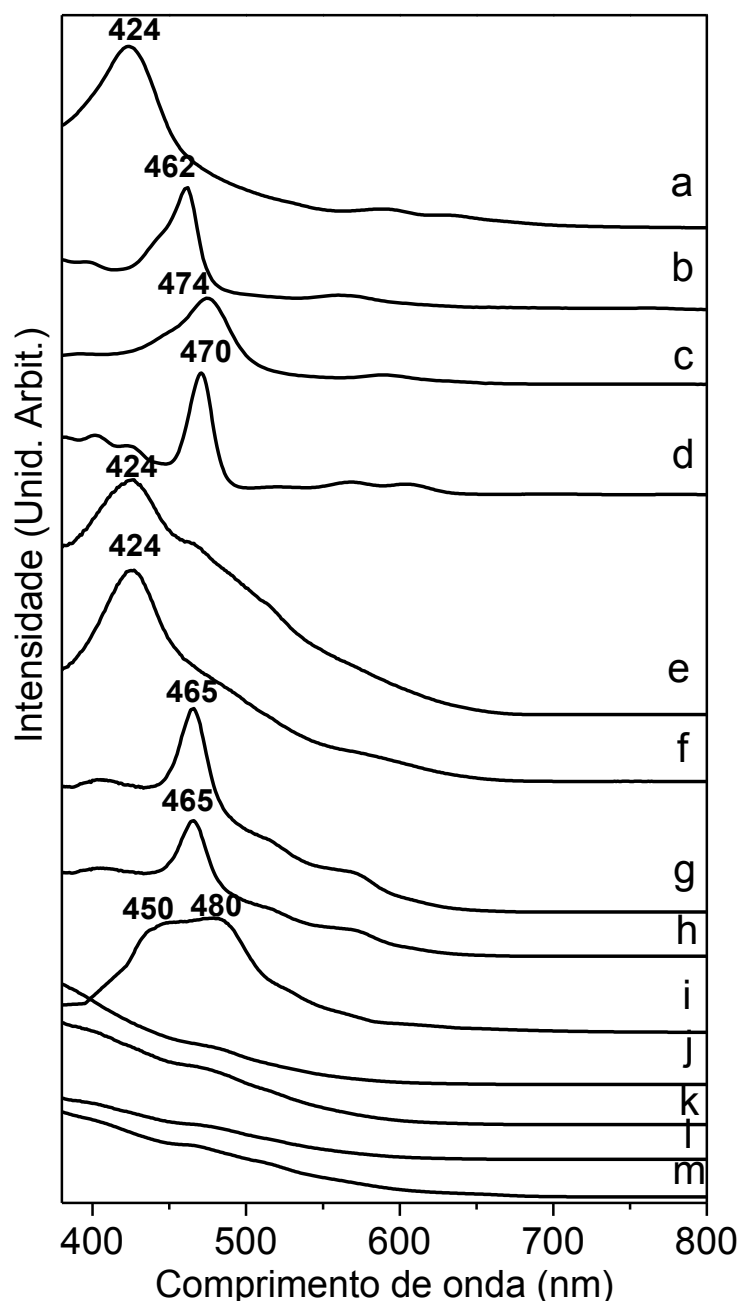


Figura 38: Espectro de UV-Vis qualitativo das soluções de MP em metanol e dos sólidos obtidos da imobilização das MP em Mag-S: (a) **FeP2**, (b) **MnP2**, (c) **MnP3**, (d) **MnP1**, (e) **Mag-S1-FeP2**, (f) **Mag-S2-FeP2**, (g) **Mag-S1-MnP2**, (h) **Mag-S2-MnP2**, (i) **Mag-S2-MnP3**, (j) **Mag-S2-MnP1**, (k) **Mag-S2**, (l) **Mag-S1** e (m) **Mag**.

Analisando-se o espectro eletrônico de cada sólido individualmente observa-se que os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Figura 38e e 38f) mostram a banda correspondente a banda Soret da ferroporfirina **FeP2** pura em solução de metanol (Figura

38a) em 424 nm, o que indica que o anel porfirínico não é significativamente afetado pela imobilização [33,44,138]. Porém para os sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** (Figura 38g-i) foram observados deslocamentos da banda Soret para região de menor energia no espectro de UV-Vis quando comparados a **MnP2** e **MnP3** puras em solução de metanol (**MnP2** de 462 nm para 465 nm e **MnP3** de 474 nm para 480 nm com um ombro em 450 nm) [110,139].

Este comportamento já foi observado em outros trabalhos desenvolvidos no grupo de pesquisa [36,41,139-140], e outros [55,110,141-143] e pode ser atribuído ao impedimento estérico causado pelo suporte, que pode levará distorção do macrociclo porfirínico [142]. Sendo assim, como processo de imobilização o anel porfirínico pode tornar-se mais distorcido, desestabilizando o orbital a_{2u} (HOMO) do anel porfirínico, aproximando-o do orbital e_g (LUMO), diminuindo o gap HOMO-LUMO e consequentemente a banda Soret desloca para a região de menor energia do espectro eletrônico [23,144-145].

Para o sólido **Mag-S2-MnP3** (Figura 38i), observa-se a banda Soret em 480 nm típica deste complexo, além de um ombro em 450 nm, o qual pode estar associado a presença no sólido preparado de espécies porfirínicas resultante da degradação parcial da MnP, visto que **MnP3** é instável devido a presença de átomos volumosos de bromo nas posições β -pirrólicas que levam a distorção do anel em forma de sela, ou ainda decorrente da desmetalização de MnP3 no meio de reação [26,146-147]. Além disso, a banda Soret no sólido **Mag-S2-MnP3** foi deslocada para o vermelho quando comparada com os sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2**, provavelmente derivado da presença de grupos volumosos no anel porfirínico, que distorcem severamente o macrociclo, desestabilizando o orbital de fronteira HOMO mais que o LUMO, diminuindo o gap de energia HOMO-LUMO [146,148-150].

O espectro da MP neutra, **Mag-S2-MnP1** (Figura 38j), mostra a banda Soret com baixíssima intensidade na região em 470 nm, se comparado aos espectros dos outros sólidos contendo MP, provavelmente devido à baixa concentração desta MP neutra no suporte [36,44,138].

Os sólidos sem as MP imobilizadas, **Mag-S2** (Figura 38k), **Mag-S1** (Figura 38l) e **Mag** (Figura 38m), não mostraram bandas na região de interesse (420-495 nm), sendo assim, as bandas observadas são realmente devido à presença das MP imobilizadas nos suportes.

3.3 - Reações de oxidação utilizando os sólidos Mag-S como catalisadores

A atividade catalítica dos sólidos **Mag-S2-MnP1**, **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3** foi investigada na oxidação de dois

alcenos cíclicos (cicloocteno e cicloexeno) e um alceno cíclico (cicloexano). O catalisador **MnP1** em meio homogêneo foi ainda investigado na oxidação de um alceno linear (*n*-heptano).

3.3.1 – Oxidação do cicloocteno

O cicloocteno é um alceno cíclico reativo utilizado como substrato diagnóstico em reações catalíticas envolvendo metaloporfirinas. Além de ser um substrato de fácil oxidação, na presença de MP leva a um único produto, o ciclooctenóxido (Figura 39) [5,24,36].

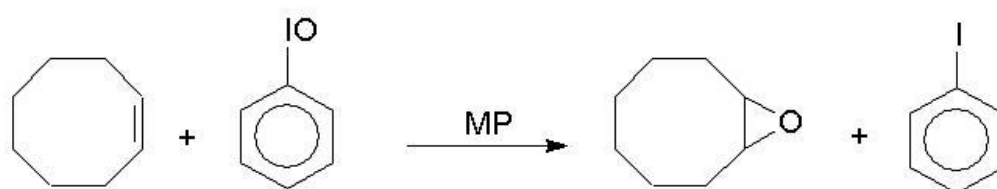


Figura 39: Representação esquemática da oxidação do cicloocteno.

A seletividade da reação de oxidação do cicloocteno ao produto epóxido, se comparado a outros substratos olefínicos que frequentemente apresentam também produtos alílicos, se deve à baixa estabilidade do radical alílico formado para anéis de oito membros. Este radical é envolvido na formação da espécie intermediária ativa na conversão do substrato a produtos alílicos. Para este substrato o radical vinílico, formado na dupla ligação, é mais estável, conduzindo assim a formação exclusiva de epóxido [56].

Este substrato tem sido utilizado para verificar inicialmente se novos catalisadores baseado em MP apresentam atividade catalítica em reações de oxidação de substratos orgânicos, além de fornecer informações sobre a acessibilidade do substrato e do oxidante ao sítio metálico do catalisador imobilizado [34,139].

A mistura $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ na proporção 1:1 foi escolhida como solvente da reação visto que, para melhor efeito catalítico, espera-se que os substratos (solúveis em CH_2Cl_2) sejam solúveis ou parcialmente solúveis no meio onde o PhIO seja também solúvel ou parcialmente solúvel (PhIO é parcialmente solúvel em CH_3CN). Além disso, espera-se que o catalisador e sua espécie catalítica ativa ($\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{P})^{\bullet+}$ ou $\text{Mn}^{\text{V}}(\text{O})(\text{P})$), responsável pela oxidação do substrato, também apresentem solubilidade nesta mistura de solventes quando se considera a catálise homogênea. Mas nem sempre esta mistura é ideal para a completa solubilização das MP utilizadas, principalmente no caso das porfirinas carregadas. Sendo assim, no caso dos sistemas catiônicos as relações molares efetivas não são, de fato, aquelas previstas caso toda a MP estivesse dissolvida.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloocteno por PhIO usando os sólidos **Mag-S-MP** como catalisadores.

Tabela 6: Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos^a.

Catalisador	Reação	Epóxido (%) ^b	
		AM ^c	AU ^c
[Mn(T4MPyP)]Ac ₅ (MnP2)*	1	72 ± 1,47 ^d	70 ± 0,62
Mag-S1-MnP2	2	78 ± 0,31	69 ± 0,81
Mag-S2-MnP2	3	84 ± 0,68	57 ± 0,96
[Fe(T4MPyP)]Cl ₅ (FeP2)*	4	79 ± 2,39	76 ± 0,18
Mag-S1-FeP2	5	84 ± 2,12	73 ± 2,66
Mag-S2-FeP2	6	88 ± 2,75	52 ± 2,01
[Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3)*	7	30 ± 0,57	41 ± 1,74
Mag-S2-MnP3	8	51 ± 2,15	37 ± 1,05
[Mn(TPDIOPP)]Ac (MnP1)	9	73 ± 0,26	78 ± 0,73
Mag-S2-MnP1	10	15 ± 0,52	15 ± 0,43
Mag	11	15 ± 0,21	15 ± 0,55
Mag-S1	12	14 ± 0,59	14 ± 0,35
Mag-S2	13	14 ± 0,12	14 ± 0,54
Somente PhIO	14	14 ± 0,34	14 ± 0,42

^aCondições de reação – relação em quantidade de matéria catalisador:oxidante:cicloocteno (1:50:5000); usando uma mistura de solvente acetonitrila:diclorometano 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (25 °C), sob argônio, por 1h. ^bRendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de PhIO. ^cAM = Agitação magnética; AU = agitação ultrassom. ^dErro da medida calculado pelo desvio padrão. *As MP (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**) solubilizam parcialmente na mistura de solvente utilizada.

Em geral, espera-se que a catálise homogênea apresente rendimentos melhores que os apresentados quando o catalisador encontra-se imobilizado. No entanto, este fato não foi observado quando as reações catalíticas envolvendo os sólidos contendo as MP catiônicas imobilizadas (Tabela 6; reações 2, 3, 5, 6 e 8 – catálise heterogênea), independente da forma de agitação, foram empregados como catalisadores. Estes

sólidos mostraram resultados melhores ou similares às correspondentes MP em solução (Tabela 6; reações 1, 4 e 7 – catálise homogênea).

Em contrapartida a MP neutra (**MnP1**), mostrou-se mais eficiente em meio homogêneo (Tabela 6; reação 9) conduzindo a 73 % de ciclooctenóxido, enquanto **Mag-S2-MnP1** (Tabela 6; reação 10) não mostrou atividade catalítica significativa, levando a um baixo rendimento de ciclooctenóxido, de apenas 15 %, resultado equivalente às reações controle (Tabela 6; reações 11-14). Este resultado sugere que a baixa quantidade de **MnP1** imobilizada no suporte **Mag-S2** pode afetar também o resultado catalítico, visto que esta porfirina quando em solução apresenta uma boa atividade catalítica.

Os sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 6; reações 2, 3, 5 e 6) levaram à formação de ciclooctenóxido na faixa de 78-88 % e **Mag-S2-MnP3** (Tabela 6; reação 8) levou a 51 % de rendimento.

As MP **MnP2** e **FeP2** mostram resultados similares entre si e foram melhores catalisadores que a **MnP3** tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo. A menor atividade catalítica de **MnP3** pode ser explicada pela estrutura deste complexo em relação aos outros dois. A **MnP3** apresenta átomos volumosos de bromo nas posições β -pirrólicas o que pode causar algumas distorções na estrutura do anel porfirínico, desestabilizando a estrutura do anel e fazendo com que o complexo fique mais suscetível à destruição oxidativa na presença de excesso de PhIO durante as reações de oxidação, se comparado as outras duas estruturas que apresentam maior planaridade, ou ainda devido a possível desmetalacão da **MnP3** [26,146,151]. Porém **MnP3** se mostrou mais resistente as condições de reação quando imobilizada conduzindo a melhores rendimentos.

De fato Gross e colaboradores [151] observaram que a MP de terceira geração $[\text{Fe}(\text{Cl}_8\text{PCPP})]\text{Cl}$ em decorrência da presença de átomos eletronegativos (Cl) na periferia do anel, que levam a sua distorção, afetando suas características eletrônicas e estéricas, mostrou-se mais suscetível à destruição oxidativa, sendo menos eficiente na oxidação do cicloexano quando comparada à respectiva MP desalogenada.

Vidoto e colaboradores [143] observaram que a MP de terceira geração $[\text{Fe}(\text{Br}_8\text{TFPP})]$ mostrou apenas 20 % de epóxido, quando comparada a respectiva MP desalogenada $[\text{Fe}(\text{TPFP})]$ que mostrou 65 % de epóxido quando utilizado H_2O_2 como oxidante. O mesmo comportamento foi observado após as MP serem imobilizadas na sílica obtida pelo processo sol-gel. Os autores atribuem o menor rendimento à redução do Fe(III) a Fe(II) na MP halogenada, que dificulta a oxidação do substrato.

Doro e colaboradores [152] perceberam o mesmo comportamento ao investigar a atividade catalítica da MP $[\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{PFTDCPP})]$, a qual mostrou-se menos resistente às

condições de reação e levou a menores rendimentos na oxidação de cicloocteno, cicloexeno e cicloexano quando comparada a respectiva MP desalogenada. Os autores relatam que o menor rendimento é decorrente da presença de um grande número de cloretos eletroretirantes na periferia do anel que estabilizam o manganês no estado de oxidação (II), e esta estabilização torna difícil oxidar o Mn(II) para formar a espécie catalítica ativa ($\text{OMn}^{\text{V}}\text{P}$) responsável pela oxidação.

Gonsalves e colaboradores [153] observaram que a MP halogenada nas posições β -pirrólicas [$\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{TDCPP})$] mostrou menor atividade catalítica que a respectiva MP desalogenada nas posições β -pirrólicas [$\text{Mn}(\text{TDCPP})$]. Os autores atribuíram a diminuição na atividade catalítica da [$\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{TDCPP})$] a instabilidade do catalisador que não favorece a formação da espécie catalítica de interesse. Os autores observaram ainda que a MP halogenada nas posições β -pirrólicas, [$\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{TDCPP})$], é completamente destruída no meio de reação.

De Freitas-Silva e colaboradores [149] observaram que a MP de terceira geração [$\text{Mn}(\text{Br}_8\text{T3PyP})$], com estrutura muito similar a **MnP3**, a qual tem o grupamento metil ligado ao grupo piridil, foi completamente destruída durante as reações catalíticas, enquanto que a correspondente MP desalogenada foi parcialmente destruída (~ 50 %). A baixa estabilidade oxidativa foi atribuída pelos autores ao elevado potencial de redução Mn(III)/Mn(II) da Mn(II)P, tornando o acesso deste composto a maior estado de oxidação limitado, e a espécie catalítica de alta valência envolvida pode ser a Mn(IV)P, a qual pode levar a mecanismos radicalares, gerando radical hidroxila *in situ* que pode atacar o anel da MP destruindo-a.

Os resultados obtidos sob agitação magnética (Tabela 6 – coluna 3) e ultrassom (Tabela 6 – coluna 4) foram similares em sistemas homogêneos, porém para sistemas heterogêneos, a agitação em ultrassom levou a baixos rendimentos devido à dificuldade de mover os sólidos magnéticos no meio de reação, pois eles são densos e ficam no fundo do vaso de reação. Por outro lado, a agitação magnética mantém as partículas de catalisadores presas na superfície da barra magnética, desta forma promove melhor contato entre os reagentes, melhorando o desempenho catalítico.

Vale à pena destacar que o uso de agitação manual, onde as partículas do catalisador se encontram totalmente dispersas no solvente, não levou a resultados catalíticos diferentes daqueles obtidos com agitação magnética. Embora seja um dado muito preliminar, sugere que o uso de agitação mecânica, em bateladas maiores, poderia ser viável, em substituição a agitação magnética.

Os resultados das reações controle, realizadas na ausência de MP (Tabela 6, reações 11-14) mostraram baixos rendimentos de epóxidos, sugerindo que a atividade

catalítica dos sólidos **Mag-S-MP** pode ser atribuída à presença das MP catiônicas no suporte.

Com a finalidade de observar a eficácia das partículas magnéticas na recuperação e reuso dos catalisadores, os sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3** foram reutilizados pelo menos cinco sucessivas vezes na reação de oxidação do cicloocteno. A recuperação dos catalisadores do meio de reação foi facilitada pela presença da magnetita, pois esta exhibe comportamento superparamagnético, sendo magnetizada na presença de um campo magnético externo aproximado na lateral externa do frasco de reação, permitindo a fácil remoção do produto de reação sem perdas mássicas do catalisador que fica atraído pelo ímã na parede do frasco. Após a remoção do ímã o catalisador é redispersado, lavado e reutilizado com facilidade.

Os resultados de reuso dos sólidos, independente do complexo imobilizado não mostraram diminuição significativa nos rendimentos quando comparado ao primeiro uso (Figura 40).

A fim de se observar se durante as reações de catálise havia alguma lixiviação das MP dos sólidos suportes, foram registrados espectros eletrônicos dos sobrenadantes de todas as reações de catálise heterogêneas. Não foram observadas bandas das MP nos sobrenadantes de reação, indicando que não ocorreu lixiviação do catalisador durante a reação.

Ferreira e colaboradores [154] investigaram a atividade catalítica da [Mn(T4HMPP)Ac em meio homogêneo, a qual mostrou 54 % de epóxido na oxidação do cicloocteno, na proporção em quantidade de matéria 1:10:1000 inferior ao rendimento obtido por **MnP1** (Tabela 6 – reação 9), de 73 % de epóxido. O melhor rendimento obtido por **MnP1** pode ser atribuído ao excesso de substrato utilizado (5000 vezes) que aumenta a probabilidade do substrato acessar o sítio ativo, tornando-o mais resistente.

Moreira e colaboradores [55] imobilizaram **FeP2** em sílica comercial e investigaram a atividade catalítica do sólido na oxidação do cicloocteno. Os autores observaram rendimento de 100 % de ciclooctenóxido, utilizando a proporção em quantidade de matéria de 1:100:6000, dicloroetano como solvente e como oxidante PhIO. Os resultados obtidos com os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 6; reações 5 e 6) foram 84 % e 88 % de ciclooctenóxido, respectivamente, usando agitação magnética, inferiores aos resultados obtidos pelos autores, porém os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** mostraram capacidade de reuso por cinco ciclos consecutivos sem mostrar diminuição significativa no rendimento e sem perda mássica do catalisador.

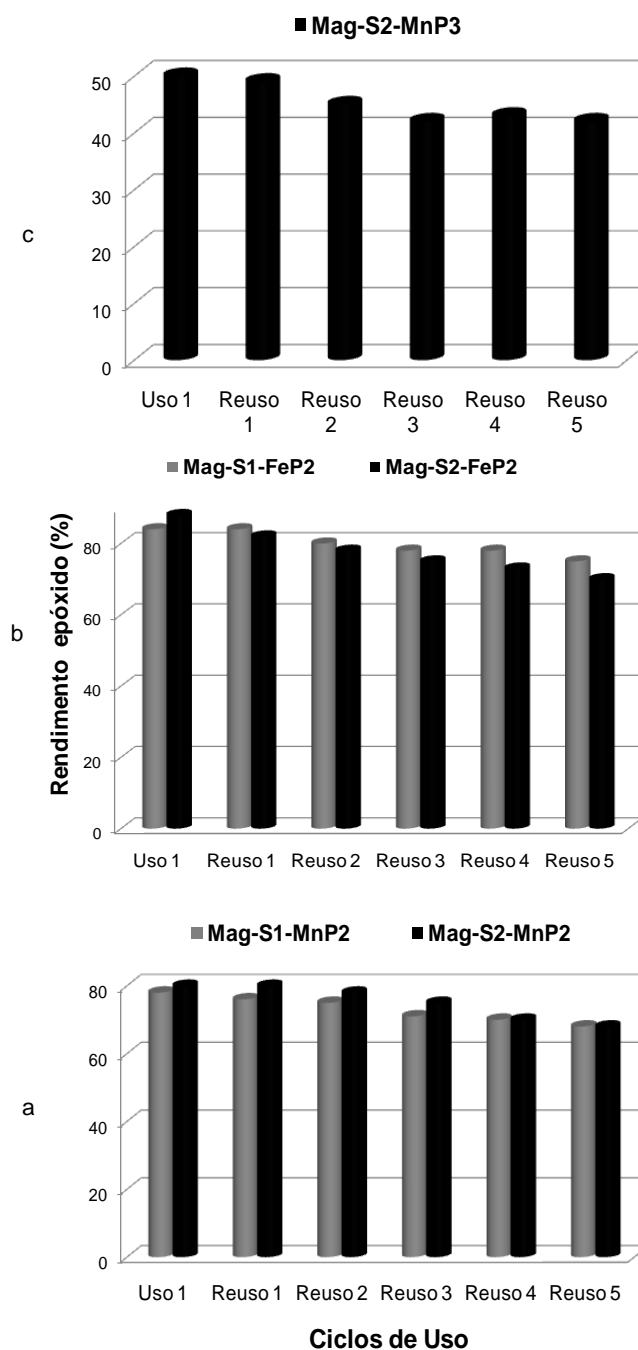


Figura 40: Ciclos de uso dos catalisadores (**Mag-S-MP**) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2**, (b) **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** e (c) **Mag-S2-MnP3**.

Em meio homogêneo os autores obtiveram 50 % de ciclooctenóxido para a **FeP2**, inferior ao rendimento obtido neste trabalho de 79 %. O menor rendimento obtido pelos autores pode ser atribuído ao excesso de 100 vezes de oxidante utilizado que favorece a destruição do catalisador quando comparado ao excesso de 50 vezes utilizado neste trabalho.

Castro e colaboradores [34] investigaram a atividade catalítica de **FeP2** em meio homogêneo na oxidação do cicloocteno, sob as mesmas condições utilizadas neste trabalho e observaram 60 % de ciclooctenóxido, a qual quando imobilizada na sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico mostrou 27 % de epóxido. Os melhores resultados obtidos pelos sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** podem ser atribuídos à imobilização da **FeP2** na superfície da sílica que favorece o acesso dos reagentes ao centro metálico, melhorando o rendimento, uma vez que nos sólidos obtidos pelo processo sol-gel pelos autores, a MP pode ter sido inserida na rede de sílica, tornando o sítio ativo menos acessível, diminuindo o rendimento.

Vinhado e colaboradores [138] investigaram a atividade catalítica de **MnP2** em meio homogêneo na oxidação do cicloocteno, usando dicloroetano como solvente, na proporção em quantidade de matéria 1:100:10000. Os autores observaram rendimento de 44 % de ciclooctenóxido em 24 h de reação, inferior ao rendimento obtido por **MnP2** neste trabalho que foi de 72 % de ciclooctenóxido, em apenas 1 h de reação. O menor rendimento obtido pelos autores pode ser atribuído ao excesso de oxidante que pode estar favorecendo a degradação oxidativa do catalisador ou ainda ao excesso de 10000 vezes de substrato que pode dificultar a mobilidade das espécies no meio de reação.

Vinhado e colaboradores [138] suportaram a **MnP2** em sílica modificada com o grupo propilimidazol (IPG), o grupo fenilsulfonato (SiSO_3^-), e com os grupos propilimidazol (IPG) e fenilsulfonato (SiSO_3^-) simultaneamente. Ambos os sólidos foram investigados na oxidação do cicloocteno, sob as mesmas condições do meio homogêneo. Os autores observaram rendimentos de 77, 53 e 63 % de ciclooctenóxido, respectivamente. Seus resultados são menores ou similares aos resultados aqui relatados com os catalisadores **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** (Tabela 6; reações 2 e 3) após somente 1 h de reação, enquanto que os autores em seu trabalho atingiram os resultados relatados em reações de 24 h mostrando a vantagem dos catalisadores sintetizados neste trabalho em relação ao apresentado na literatura.

Vidoto e colaboradores [143] imobilizaram a MP [$\text{Fe}(\text{Br}_8\text{TFPP})$] em sílica obtida pelo processo sol-gel e obtiveram 16 % de ciclooctenóxido em condições experimentais de catálise semelhantes as utilizadas para o sólido **Mag-S2-MnP3**, porém utilizando o tempo de reação de 24 h. Embora o metal aqui utilizado não seja o mesmo, pode-se observar que o sólido **Mag-S2-MnP3** mostrou-se mais eficiente conduzindo a 51 % de ciclooctenóxido em apenas 1 h de reação. Porém, este resultado foi um pouco inferior aos rendimentos relatados por Doro e colaboradores [152], os quais imobilizaram a MP [$\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{PFTDCPP})$] em sílica modificada com aminopropiltriethoxisilano e obtiveram 67 % de epóxido, o melhor resultado aqui provavelmente é decorrente da presença de flúor e cloro na posição *meso* que removem a densidade eletrônica do anel estabilizando melhor

a espécie ativa que a **MnP3** com o grupamento metil-piridínio. Em meio homogêneo o rendimento obtido pelos autores com a mesma MP foi também bem superior (87 %) quando comparado a **MnP3** (30 %). O menor rendimento obtido por **MnP3** pode ser ainda resultante da desmetalização da MP durante o processo de imobilização.

3.3.2 – Oxidação do cicloexano

O cicloexano é um hidrocarboneto saturado, o qual é menos reativo que compostos insaturados. Seu uso em catálise de oxidação permite investigar além da eficiência catalítica, a seletividade de um catalisador, uma vez que o cicloexano pode levar a formação do álcool e cetona correspondentes majoritariamente (Figura 41) [33,155].

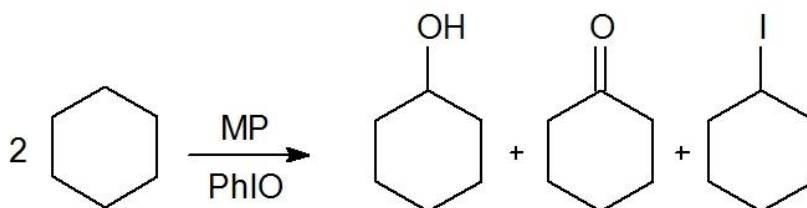


Figura 41: Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexano por PhIO.

Nas reações de oxidação do cicloexano utilizando-se MP como catalisadores e iodosilbenzeno (PhIO) como oxidante, frequentemente tem sido observado alta seletividade para a formação de álcool [5,36]. Este comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de oxidação envolvendo catalisadores metaloporfirínicos e cicloexano, como discutido na sessão I.6 da Introdução Geral desta tese. A produção de cicloexanol e/ou cicloexanona, como mostra a Figura 15, depende diretamente da estabilidade da gaiola de solvente ($R^\bullet + Mn^{IV}(OH)P$), de forma que, se o fragmento OH da espécie hidroxometaloporfirina é direcionado rapidamente para o radical formado pelo substrato (R^\bullet), estes se recombinaem formando o álcool, entretanto se esta reação não for rápida o suficiente, a cicloexanona pode ser formada pelo escape de espécies radiculares (R^\bullet) da gaiola de solvente [33,60-61,156].

De forma geral, com catalisadores metaloporfirínicos em meio homogêneo a formação de cetona se dá pela reoxidação do álcool previamente formado que permanece nas vizinhanças do centro metálico. A reação ocorre de forma competitiva entre o álcool e o substrato pela espécie ativa, porém como o substrato normalmente é utilizado em excesso, este será preferencialmente oxidado [19,157].

Na Tabela 7 são apresentados os resultados obtidos na oxidação do cicloexano por PhIO usando os sólidos **Mag-S-MP** como catalisadores.

Tabela 7: Oxidação do cicloexano por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos^a.

Catalisador	Reação	Rendimento (%) ^b	
		OH ^c	C=O ^c
[Mn(T4MPyP)]Ac ₅ (MnP2)*	1	6 ± 0,55 (11 ± 1,17) ^d	3 ± 0,11 (4 ± 0,18)
Mag-S1-MnP2	2	3 ± 0,37	-
Mag-S2-MnP2	3	2 ± 0,10	-
[Fe(T4MPyP)]Cl ₅ (FeP2) *	4	3 ± 0,02 (5 ± 0,11)	1 ± 0,13 (1 ± 0,06)
Mag-S1-FeP2	5	9 ± 0,42	-
Mag-S2-FeP2	6	7 ± 0,82	-
[Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3)*	7	2 ± 0,02 (13 ± 2,34)	1 ± 0,06 (1 ± 0,32)
Mag-S2-MnP3	8	2 ± 0,11	-
[Mn(TPDIOPP)]Ac (MnP1)	9	10 ± 0,50 (35 ± 0,84)	2 ± 0,18 (3 ± 0,13)
Mag-S2-MnP1	10	-	-
Mag	11	-	-
Mag-S1	12	-	-
Mag-S2	13	-	-
Somente PhIO	14	-	-

^aCondições de reação – relação molar (catalisador:oxidante:cicloexano) = 1:50:5000; usando uma mistura de solvente acetonitrila:diclorometano 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (25 °C), sob argônio, por 1 h. ^bRendimento calculado em relação a quantidade molar inicial de PhIO. ^cOH = cicloexanol; C=O = cicloexanona. ^dOs resultados entre parênteses dizem respeito a reações utilizando a relação em quantidade de matéria catalisador:oxidante:cicloexano igual a 1:10:5000. *As MP (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**) solubilizam parcialmente na mistura de solvente utilizada.

As reações catalisadas pelos sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3** (Tabela 7; reações 2, 3, 5, 6 e 8, respectivamente, catálise heterogênea) apresentaram seletividade para a formação de cicloexanol, como único produto, uma vantagem quando comparada a catálise homogênea para as MP correspondentes (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**, Tabela 7; reações 1, 4 e 7, respectivamente) onde se observa também, além do álcool, a formação de pequena quantidade de cetona.

A seletividade dos sólidos **Mag-S-MP** na formação de álcool em relação as MP em solução pode ser explicada pelo efeito estrutural ocasionado pelo suporte. Quando em sistema homogêneo a cicloexanona pode ser originada da reoxidação do álcool [35,62], contudo em sistema heterogêneo o conjunto complexo-suporte deve ser menos polar, dando preferência para que moléculas do substrato (não polar) se aproximem mais facilmente do centro metálico, prevenindo a reoxidação do álcool à cetona.

Tavener [158] e Faria [159] relataram que a polaridade da superfície do catalisador afeta fortemente sua habilidade de adsorção, o que influencia na atividade catalítica, visto que a adsorção do substrato e a desorção do produto são etapas importantes na catálise de fase heterogênea.

Schiavon e colaboradores [160] observaram que a atividade catalítica de metaloporfirinas depende da compatibilidade da polaridade da superfície do suporte-catalisador com o substrato e produto, onde a medida em que diminui a polaridade da superfície pode favorecer a interação entre o substrato não polar com o catalisador imobilizado levando a melhores rendimentos.

Quando a proporção em quantidade de matéria 1:50:5000 (catalisador:oxidante:cicloexano) foi utilizada observaram-se baixos rendimentos para todas as MP em meio homogêneo (Tabela 7 – reações 1, 4, 7 e 9), que pode ser decorrente do excesso de 50 vezes de oxidante utilizado que favorece reações indesejáveis (degradação oxidativa e dimerização), como já discutido na sessão I.3 da Introdução Geral desta tese.

De fato este comportamento é bem relatado na literatura por Bell e colaboradores [161], Zakavi e colaboradores [162], Nappa e Tolman [40], Groves e Nemo [4], Iamamoto e colaboradores [39], Doris Assis e colaboradores [163] dentre outros. Estes autores relatam que metaloporfirinas, principalmente as de primeira geração, são facilmente destruídas no meio de reação na presença de excesso de oxidante, tal comportamento foi evidenciado pelos autores por meio da diminuição no desempenho catalítico dos sólidos, branqueamento da solução de reação e decaimento da banda Soret, quando as reações são acompanhadas por UV-Vis.

Desta forma, visando minimizar tais inconvenientes, foi investigada a proporção em quantidade de matéria 1:10:5000, onde observou-se uma melhora significativa no rendimento para todas as MP utilizadas em meio homogêneo (Tabela 7 – reações 1, 4, 7 e 9, resultado entre parênteses), o que confirma que estas tornam-se mais resistentes ao meio de reação ao se utilizar menos oxidante.

O excesso de substrato muitas vezes protege o catalisador de processos destrutivos associados ao meio oxidante que podem levar à diminuição da atividade catalítica, como já discutido na sessão I.3 da Introdução Geral desta tese. Sendo assim, levando em consideração que durante o trabalho desenvolvido no mestrado, o excesso de 5000 vezes de substrato foi a condição que direcionou a melhores rendimentos quando a **FeP1** e a **MnP1** foram utilizadas como catalisadores na oxidação do cicloexano em meio homogêneo [36], neste trabalho utilizou-se desta condição. E, de fato, Poriel e colaboradores [164] observaram que ao utilizar um excesso de apenas 800 vezes de substrato, mesmo frente a um substrato mais reativo como o cicloocteno e um excesso

de apenas 10 vezes de oxidante, a $[Mn(TPP)]Cl$ foi 50 % degradada durante a reação catalítica, o que levou à queda no rendimento, onde em 2 h de reação mostrou apenas 46 % de ciclooctenóxido.

Schiavon e colaboradores [160] observaram melhora significativa no rendimento quando utilizaram a MP ($[Fe(TNMCP)]Cl$) na oxidação do cicloexano na presença de excesso de substrato. Nas proporções 1:100:2000 e 1:20:2000 os autores observaram 5 e 14 % de cicloexanol, respectivamente, porém ao aumentar a proporção de substrato para 1:100:27730 e 1:20:27730 verificaram o aumento no rendimento para 45 e 54 % de cicloexanol, respectivamente. Os autores relatam que tanto o aumento na proporção molar do substrato quanto à diminuição na proporção molar de oxidante diminuem as reações competitivas que levam à queda no rendimento.

Os catalisadores **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** (Tabela 7; reações 2, 3 e 8, respectivamente) levaram a rendimentos de cicloexanol similares ou inferiores aos observados para as correspondentes MnP em solução (**MnP2** e **MnP3**) nas proporções em quantidade de matéria de 1:50:5000 ou 1:10:5000 (catalisador:oxidante:cicloexano), porém com maior seletividade.

Estes resultados já eram esperados, visto que na catálise em meio homogêneo os reagentes encontram-se na mesma fase, aumentando a probabilidade de ocorrência de choques efetivos entre as espécies reagentes, enquanto que em meio heterogêneo, as espécies estão em fases distintas, sendo necessária a permeação dos reagentes pelos poros do suporte para encontrar a espécie ativa [165].

Os catalisadores **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 7; reações 5 e 6, respectivamente) por outro lado levaram a rendimentos superiores de cicloexanol quando comparado a correspondente **FeP2**, além de maior seletividade. O melhor rendimento obtido para **FeP2** imobilizada pode ser decorrente do aumento na sua estabilidade quando esta se encontra imobilizada em um suporte, visto que as reações de degradação oxidativa e dimerização são minimizadas quando o catalisador encontra-se fixado no suporte [19-20,24,33,39].

Os menores rendimentos em meio homogêneo para a **FeP2** quando comparada a **MnP2**, podem ser explicados pela maior estabilidade da espécie catalítica ativa de manganês nas condições de reação investigadas [166]. A menor reatividade do cicloexano permite evidenciar diferenças sutis como esta na atividade catalítica, que passaram despercebidas ao utilizar o cicloocteno, substrato mais reativo [39].

Porém em meio heterogêneo observou-se comportamento inverso onde os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 7; reações 5 e 6, respectivamente) mostraram melhores rendimentos quando comparados aos sólidos **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** (Tabela 7; reações 2 e 3, respectivamente). Tal rendimento sugere que o sítio metálico

está mais disponível nos sólidos **Mag-S-FeP2** do que nos sólidos **Mag-S-MnP2**, o que pode ser decorrente da interação do centro metálico da MnP e a superfície da sílica [167], ou a coordenação de ligante axial como o OH utilizado durante o processo de síntese dos sólidos, que dificulta a interação dos reagentes, principalmente do PhIO, diminuindo a quantidade de espécies catalíticas, e consequentemente diminuindo o rendimento.

Os baixos rendimentos catalíticos obtidos com as MP catiônicas em sistemas homogêneos pode ser resultado da baixa solubilidade destas no meio de reação e/ou devido à destruição oxidativa das MP na presença de grande excesso de PhIO na proporção molar MP:PhIO = 1:50 [4,36], uma vez que na presença de menor quantidade de PhIO, na proporção molar MP:PhIO = 1:10, as MP (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**) mostraram melhor desempenho catalítico.

De fato Bell e colaboradores [161] relataram que ferroporfirinas a exemplo da **FeP2** mostram uma dependência linear da degradação do anel à medida em que excesso de oxidante é adicionado, este fato foi comprovado pelos autores por meio do decaimento da banda Soret da FeP a medida em que a estrutura vai sendo destruída e pelo branqueamento da solução.

Zakavi e colaboradores [162] também constataram a instabilidade de MP como a [Mn(*p*-tolilP)] na presença de excesso de oxidante, onde o espectro eletrônico evidencia a destruição dos complexos por meio do decaimento da banda Soret.

Este comportamento já havia sido observado em nosso grupo de pesquisa por Ucoski e colaboradores [36] para as metaloporfirinas **FeP1** e **MnP1**, onde a medida em que quantidades crescentes de PhIO foram adicionadas ao meio de reação foi observado decaimento no rendimento de cicloexanol quando o substrato cicloexano foi utilizado. Associado a isso, os autores constataram o decaimento da respectiva banda Soret das MP até o completo desaparecimento quando as MP foram completamente destruídas, além do completo branqueamento da solução.

Em meio homogêneo quando todos os reagentes estão em uma mesma fase, existe a maior probabilidade de ocorrer colisões efetivas entre as espécies, sendo assim, o encontro entre o substrato e a espécie ativa é favorecido, levando ao aumento no rendimento. Porém quando as MP mostram baixa solubilidade no meio de reação, dificulta a formação da espécie ativa, pois somente as moléculas de MP solúveis favorecem a formação de tal espécie responsável pela oxidação do substrato [143]. Além disso, quando os compostos são pouco solúveis, o contato entre a espécie catalítica ativa e o substrato é minimizado, favorecendo reações indesejáveis com o solvente de reação e consequentemente reduzindo o rendimento do produto desejado [39,43].

Os sólidos denominados como MOF (Metal Organic Framework), como o obtido por Ferreira e colaboradores [154], embora sejam insolúveis no meio de reação mostram

rendimentos que são superiores aos rendimentos obtidos na catálise homogênea, visto que o sólido é formado basicamente por moléculas de $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4HMPP})\text{Ac}]$, onde íons de manganês (II) ligam uma molécula de MnP a outra, dando origem a uma estrutura robusta e rígida, a qual é mais resistente à degradação oxidativa.

O melhor catalisador (**Mag-S2-FeP2**) foi investigado nas mesmas condições apresentadas na Tabela 7, no tempo de 6 horas de reação, porém observou-se que não houve melhora no rendimento aumentando o tempo de reação, sendo obtido apenas 6 % de álcool.

O sólido **Mag-S2-MnP1** (Tabela 6 e 8, reação 10) não apresentou bons rendimentos na oxidação de cicloocteno ou cicloexano provavelmente devido a baixa concentração de **MnP1** imobilizada no suporte, em decorrência da neutralidade da MP, a qual não estabelece fortes interações com o suporte, sendo facilmente lixiviada. Porém em sistema homogêneo (Tabela 7; reação 9) o complexo **MnP1** levou à formação de 10 % de álcool e 2 % de cetona na proporção em quantidade de matéria catalisador:oxidante:cicloexano de 1:50:5000. E, quando na presença de menos oxidante (1:10:5000) observou-se melhores resultados, formando 35 % de álcool e 3 % de cetona. Tais resultados sugerem que em meio homogêneo a **MnP1** atua como catalisador na oxidação do substrato cicloexano que é mais inerte, mais eficientemente que as MP catiônicas [4,36]. Este resultado pode ser explicado pela completa solubilidade da **MnP1** na mistura de solvente $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1), quando comparada as MP catiônicas que solubilizam parcialmente no meio de reação.

Embora o rendimento obtido na catálise heterogênea tenha sido baixo, esta oxidação nos mostra que a ligação carbono-hidrogênio pode ser hidroxilada nos sistemas investigados sob condições brandas [4].

Os espectros eletrônicos dos sobrenadantes das reações não mostraram bandas das MP, indicando que não ocorreu lixiviação dos catalisadores durante as reações.

As reações controle, realizadas na ausência de MP (Tabela 7, reações 11-14) não conduziram à formação dos produtos. Sendo assim, a atividade catalítica dos sólidos **Mag-S-MP** pode ser atribuída à presença das MP catiônicas no suporte.

Lemos e colaboradores [168] obtiveram 13 % de álcool e 8 % de cetona quando utilizaram $[\text{Mn}(\text{TPP})]$ na oxidação do cicloexano em meio homogêneo, na proporção em quantidade de matéria 1:10:5000, 30 minutos de reação e PhIO como oxidante. Este rendimento é inferior ao obtido por **MnP1** neste trabalho, de 35 % de álcool e 3 % de cetona, sob as mesmas condições, porém no tempo de 1 h de reação. Estes resultados sugerem que o grupamento acetal nas posições *meso* do anel porfirínico proporciona maior estabilidade ao anel da **MnP1** às reações de degradação oxidativa e dimerização, conduzindo a um maior rendimento.

O rendimento obtido por **MnP1** é ainda superior ao rendimento obtido por Ferreira e colaboradores [154] para a [Mn(T4HMPP)Ac em meio homogêneo, que obtiveram 21 % de cicloexanol e 1,3 % de cicloexanona, utilizando o tempo de reação de 1 h, PhIO como oxidante e a proporção molar 1:10:1000. Neste caso, o maior rendimento obtido por **MnP1** pode ser explicado ao excesso de 5000 vezes de substrato que aumenta a probabilidade de choques efetivos entre a espécie ativa e o substrato.

O rendimento obtido para **FeP2** de 3 % de cicloexanol é similar ao relatado por Moreira e colaboradores [55] que obtiveram 7 % de cicloexanol quando investigaram a atividade catalítica de **FeP2** em meio homogêneo, na proporção em quantidade de matéria de 1:100:6000, PhIO como oxidante e dicloroetano como solvente. Similar ao rendimento relatado por Machado e colaboradores [169], utilizando a proporção em quantidade de matéria de 1:60 (catalisador:oxidante) e solvente diclorometano:acetonitrila 1:1,8 em 4 h de reação, que obtiveram de 3-5 % de cicloexanol. E ainda, similar ao rendimento obtido por Castro e colaboradores [34], que obtiveram rendimento de 6 % de cicloexanol e 1 % de cicloexanona quando **FeP2** foi utilizada na oxidação de cicloexano em meio homogêneo sob as mesmas condições desenvolvidas neste trabalho.

Os catalisadores **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 7; reações 5 e 6) levaram a 9 e 7 % de cicloexanol, respectivamente, quando cicloexano foi utilizado como substrato, inferiores aos rendimentos obtidos por Moreira e colaboradores [55] para **FeP2** imobilizada em sílica, usando condições semelhantes às discutidas neste trabalho [55], que mostrou 20 % de cicloexanol. Porém os catalisadores **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 7; reações 5 e 6) mostraram rendimentos superiores aos resultados obtidos por Machado e colaboradores [169] que imobilizaram **FeP2** em argila montmorilonita e obtiveram < 2 % de cicloexanol, utilizando condições experimentais semelhantes as aqui utilizadas, porém no tempo de reação de 4 h. Apesar dos sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** mostrarem resultados em alguns casos inferiores aos resultados relatados na literatura, estes mostram como vantagem adicional a fácil recuperação do catalisador do meio de reação com a aproximação de um ímã.

Castro e colaboradores [34] imobilizaram a **FeP2** em sílica obtida pelo processo sol-gel em meio ácido e básico, e obtiveram 7 e 2 % de álcool, respectivamente, quando o cicloexano foi utilizado, sob as mesmas condições catalíticas que os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 7; reações 5 e 6). Os melhores resultados obtidos pelos sólidos neste trabalho podem ser atribuídos à imobilização superficial da **FeP2** que favorece o acesso dos reagentes ao sítio ativo, melhorando o rendimento, uma vez que nos sólidos obtidos pelo processo sol-gel pelos autores a MP pode ter sido inserida na rede de sílica, tornando o centro metálico menos acessível, diminuindo o rendimento.

Vinhado e colaboradores [138] observaram rendimentos de 4 % de cicloexanol e 2 % de cicloexanona para **MnP2** em meio homogêneo, usando dicloroetano como solvente, na proporção em quantidade de matéria 1:100:10000, similar ao rendimento obtido neste trabalho para **MnP2** de 6 % de álcool e 3 % de cetona. Porém os resultados catalíticos obtidos neste trabalho são equivalentes ao tempo de 1 h de reação, enquanto os autores em seu trabalho atingiram os resultados relatados em 24 h. Nappa e colaboradores [166] obtiveram um rendimento de 34,3 % de cicloexanol e 1,5 % de cicloexanona no tempo de reação de 2 h, utilizando a proporção molar 1:20 (MP:PhIO).

Battioni e colaboradores [170] ao imobilizar **MnP2** em sílica comercial e utilizar o sólido resultante na oxidação do substrato cicloexano observaram um aumento no rendimento de 26 % de cicloexanol e 4 % de cicloexanona para o sólido imobilizado em relação a respectiva MP em solução (4 % de cicloexanol e 2 % de cicloexanona), em 2 h de reação na proporção em quantidade de matéria de 1:20:800 (MP:PhIO:substrato) e utilizando $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ (2:1). O aumento no rendimento foi atribuído a maior estabilidade do catalisador a degradação oxidativa e dimerização com o isolamento do centro metálico devido à imobilização em um suporte rígido.

Vinhado e colaboradores [138] suportaram a **MnP2** em sílica modificada com o grupo propilimidazol (IPG), o grupo fenilsulfonato (SiSO_3^-), e com os grupos propilimidazol (IPG) e fenilsulfonato (SiSO_3^-) simultaneamente. Ambos os sólidos foram usados na oxidação do cicloexano, usando dicloroetano como solvente, na proporção em quantidade de matéria 1:100:10000, os quais mostraram rendimentos na faixa de 40 % de cicloexanol e 5 % de cicloexanona, superiores aos rendimentos obtidos com os sólidos **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** (Tabela 7; reações 2 e 3). Porém, os resultados catalíticos observados para os sólidos **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** referem-se ao tempo de reação de apenas de 1 h, enquanto os autores em seu trabalho atingiram os resultados relatados em 24 h, mostrando a vantagem dos catalisadores sintetizados neste trabalho em relação ao apresentado na literatura.

Mag-S1-MnP2 e **Mag-S2-MnP2** mostraram rendimentos inferiores ao obtido por Machado e colaboradores para **MnP2** imobilizada em argila montmorilonita [169], de 36 % de cicloexanol e 8 % de cicloexanona. Apesar dos resultados obtidos pelos sólidos **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** serem inferiores, utilizam o tempo de reação de apenas 1 h, enquanto os autores utilizaram o tempo de 4 h de reação.

O resultado catalítico obtido para o sólido **Mag-S2-MnP3** de 2 % de cicloexanol quando o cicloexano foi utilizado é inferior ao resultado obtido por Doro e colaboradores [152] que utilizaram a MP [$\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{PFTDCPP})$] imobilizada em sílica modificada com aminopropiltietoxissilano, na proporção em quantidade de matéria de 1:100:2000 e obtiveram 37 % de cicloexanol, porém utilizando do imidazol como co-catalisador, onde o

imidazol coordenado ao manganês por meio de doação eletrônica favorece a formação e estabilização da espécie ativa [171]. A $[\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{PFTDCPP})]$ em meio homogêneo mostrou 1 % de álcool, similar ao rendimento obtido por **MnP3** na ausência de imidazol, porém quando este reagente foi adicionado a $[\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{PFTDCPP})]$, o rendimento subiu para 37 % de álcool e 1 % de cetona.

Apesar de existirem artigos publicados utilizando Mn^{III} e Fe^{III} porfirinas imobilizadas em magnetita revestida com sílica na oxidação de cicloocteno ou cicloexano [108-110], as condições experimentais e/ou oxidante utilizados são diferentes, o que dificulta a comparação dos resultados catalíticos obtidos.

3.3.3– Oxidação do cicloexeno

Além dos substratos cicloocteno e cicloexano, os sólidos **Mag-S2-MnP1**, **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3** foram também investigados como catalisadores na oxidação do cicloexeno.

Nas reações de oxidação do cicloexeno, uma reação secundária (oxidação alílica) pode também acontecer, o que resulta na competição entre os grupos vinílicos ($\text{C}=\text{C}$) e os grupos alílicos ($\text{C}-\text{H}$) do alceno pela espécie catalítica ativa de alta valência (ferro(IV)oxo porfirinaradical π -cátion ($\text{OFe}^{\text{IV}}\text{P}^{+\bullet}$) ou manganês (V)oxo porfirina ($\text{OMn}^{\text{V}}\text{P}$)) [4,56,172].

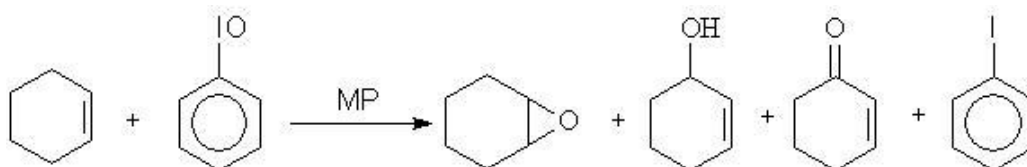


Figura 42: Representação esquemática da reação de oxidação do cicloexeno.

Os produtos gerados da oxidação do cicloexeno mediado por sistemas metaloporfirínicos resultam da competição entre grupos $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}-\text{H}$ alílicos (Figura 42) no alceno pela espécie catalítica ativa, como evidenciado no mecanismo de reação já relatado na sessão I.4 da Introdução Geral desta tese [4,56,172-175].

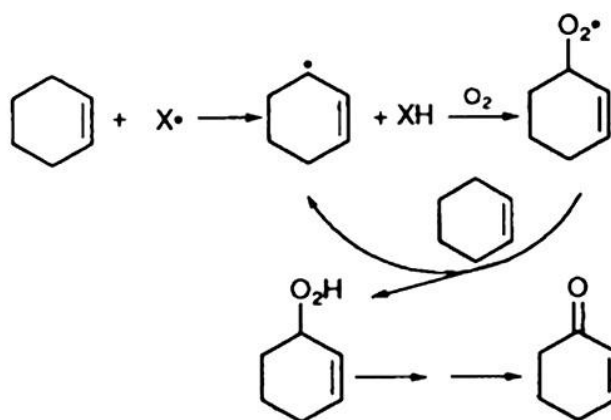
Comumente, catalisadores levam à formação de produtos alílicos (Figura 13) na oxidação do cicloexeno, os quais são mais facilmente obtidos, inclusive por vias radicalares [57,172], porém os catalisadores **Mag-S-MP** foram seletivos para a formação de epóxido (Figura 12), mostrando a grande vantagem dos catalisadores sintetizados, uma vez que do ponto de vista industrial, os epóxidos são intermediários altamente úteis para a manufatura de produtos comerciais importantes [32,45].

A seletividade direcionada a formação de epóxidos na presença de MP sugere que o catalisador está envolvido na etapa de transferência de oxigênio da ligação Mn=O para formar o epóxido, como mostrado na Figura 12, sendo pequena a formação de radicais [5], enquanto nas reações controle ocorre a formação predominante de produtos alílicos que sugere uma via radicalar de reação envolvendo o próprio oxidante (PhIO), ou até mesmo o oxigênio.

O PhIO transfere seu átomo de oxigênio diretamente para o substrato por uma via radicalar, favorecendo a formação de alílicos [42,172,176].

Assis e colaboradores [176] relataram que ao utilizar PhIO na oxidação de cicloexeno na ausência de MP levou à formação de produtos alílicos, visto que o iodosilbenzeno é convertido a iodobenzeno.

A presença de oxigênio no meio de reação também pode contribuir para a formação de produtos alílicos pelo estabelecimento de uma via radicalar, como mostrado por Cooke e Lindsay Smith (Equação 8) [53].



Equação 8

O controle de O_2 é um problema adicional na catálise heterogênea, visto que este pode estar retido nos poros ou aglomerados do suporte, tornando difícil assegurar sua ausência [42], sendo assim a atribuição ou não de rendimentos de produtos alílicos à presença deste gás no meio de reação é muito difícil.

Os resultados apresentados na Tabela 8 mostram que em geral os catalisadores investigados foram mais seletivos para a formação de epóxido se comparado aos produtos alílicos (álcool e cetona), observando-se um menor rendimento dos produtos, 2-cicloexen-1-ol e 2-cicloexen-1-ona.

O sólido **Mag-S2-MnP1** não levou à atividade catalítica significativa, levando a um baixo rendimento de epóxido, de apenas 15 %, e 30 % de produtos alílicos, resultado equivalente as reações controle, como já observado para o cicloocteno.

Tabela 8: Oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos^a.

Catalisador	Reação	Rendimento (%) ^b	
		epóxido ^c	Álcool + cetona ^d
[Mn(T4MPyP)]Ac ₅ (MnP2)*	1	55 ± 0,11	28 ± 2,09
Mag-S1-MnP2	2	71 ± 0,58	30 ± 1,18
Mag-S2-MnP2	3	67 ± 0,81	26 ± 0,67
[Fe(T4MPyP)]Cl ₅ (FeP2) *	4	62 ± 0,61	18 ± 0,78
Mag-S1-FeP2	5	65 ± 0,65	29 ± 0,30
Mag-S2-FeP2	6	61 ± 0,64	27 ± 0,71
[Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3) *	7	3 ± 0,54	2 ± 0,04
Mag-S2-MnP3	8	36 ± 2,34	30 ± 1,38
[Mn(TPDIOPP)]Ac (MnP1)	9	7 ± 0,05	2 ± 0,01
Mag-S2-MnP1	10	15 ± 0,42	30 ± 1,18
Mag	11	10 ± 1,28	19 ± 0,35
Mag-S1	12	14 ± 0,38	40 ± 1,16
Mag-S2	13	20 ± 0,65	32 ± 1,12
Somente PhIO	14	7 ± 0,20	25 ± 0,89

^aCondições de reação – relação molar (catalisador:oxidante:cicloexeno) = 1:50:5000; usando uma mistura de solvente acetonitrila:diclorometano 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (25 °C), sob argônio, por 1 h.

^bRendimento calculado em relação a quantidade molar inicial de PhIO.

^cepóxido = óxido de cicloexeno. ^dálcool = 2-cicloexen-1-ol, e cetona = 2-cicloexen-1-ona. *As MP (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**) solubilizam parcialmente na mistura de solvente utilizada.

As reações controle (Tabela 8; reações 11-14) levaram a baixíssimos rendimentos de ciclooctenóxido, bem como a rendimentos de produtos alílicos similares ao obtido pelas reações catalisadas, sendo assim pode-se dizer que as MP são as responsáveis pela formação do epóxido com seletividade quando o substrato cicloexeno é utilizado.

Os catalisadores obtidos a partir da imobilização das MP catiônicas (Tabela 8; reações 2, 3, 5, 6 e 8) apresentaram resultados similares ou superiores aos apresentados para as correspondentes MP em meio homogêneo (Tabela 8; reações 1, 4 e 7), como ocorre também na oxidação do cicloocteno.

O menor rendimento em meio homogêneo pode ser explicado pela suscetibilidade destas MP em sofrerem degradação oxidativa durante a reação na presença de excesso

de PhIO (proporção molar 1:50 MP:PhIO) [20,33], ou ainda em decorrência da baixa solubilidade das MP catiônicas no meio de reação.

De fato, Nappa e Tolman [40], Groves e Nemo [4], Iamamoto e colaboradores [39], Dolphin e colaboradores [24] dentre outros, têm observado que utilizando porfirinas de primeira geração, tais como a [Fe(TPP)], ocorre diminuição no rendimento do produto desejado com o aumento na relação molar PhIO:MP. Os autores atribuem a queda no rendimento a competição entre PhIO e o substrato pela espécie ativa (Figura 5 – reação 3). Porém quando porfirinas de segunda geração, tal como a [Fe(TDCPP)], são utilizadas como catalisadores, o rendimento não diminui perante o excesso de oxidante, ao invés disso, permanece constante, visto que os substituintes cloreto removem a densidade eletrônica do anel, ativando a espécie catalítica ativa para oxidar o substrato desejado, além de tornar as porfirinas menos suscetíveis a ataques eletrofílicos.

A degradação de MP pouco resistentes como é o caso das MP (**MnP1**, **MnP2** e **FeP2**) que não apresentam em sua estrutura grupamentos volumosos ou eletronegativos pode ser parcialmente evitada pela imobilização em suportes rígidos.

Os autores ainda observaram que o sólido resultante da imobilização de **MnP2** em sílica manteve-se resistente a degradação oxidativa após 30 adições sucessivas de PhIO, até a proporção 1:1000 (MP:PhIO) quando o cicloocteno foi utilizado como substrato, não mostrando queda no rendimento de epóxido.

Schiavon e colaboradores [160] observaram que a [Fe(TNMCP)]Cl imobilizada em sílica modificada com APTS mostrou-se mais resistente na oxidação do cicloexano quando utilizou a proporção em quantidade de matéria 1:100 (MP:PhIO) mostrando 32 % de cicloexanol quando comparada a [Fe(TNMCP)]Cl em meio homogêneo que nas mesmas condições levou a apenas 7 % de cicloexanol. Os autores atribuem tal resultado ao aumento da resistência do catalisador a degradação oxidativa a maiores quantidades de PhIO quando imobilizado.

O melhor resultado catalítico apresentado pelo sólido **Mag-S2-MnP3** (Tabela 8; reação 8) quando comparada a **MnP3** em solução (Tabela 8; reação 7) evidencia que a estrutura do suporte em conjunto com o catalisador suportado favorece a formação do complexo de transição da via de epoxidação, formado entre a oxometaloporfirina e cicloexeno, necessário para a formação do epóxido, uma vez que **MnP3** em solução (Tabela 8; reação 7), não levou a formação de epóxido [57], em virtude da maior instabilidade do complexo em relação a **MnP2** e **FeP2**, ocasionada pelos átomos de bromo ligados as posições β -pirrólicas do anel, o que torna o complexo mais suscetível a degradação oxidativa [25]. Ou ainda, pode-se dizer que o melhor resultado catalítico apresentado pelo sólido **Mag-S2-MnP3** é decorrente do aumento na estabilidade de **MnP3** quando imobilizada no suporte, o que evita os inconvenientes associados a

catálise em meio homogêneo (degradação oxidativa e dimerização), levando a um rendimento de doze vezes superior ao rendimento obtido em meio homogêneo.

Doro e colaboradores [152] ao investigarem a atividade catalítica da porfirina de terceira geração, $[Mn(Cl_8PFTDCPP)]$ obtiveram rendimentos de 73 % de epóxido e 18 % de produtos alílicos em meio homogêneo, superior ao rendimento obtido para **MnP3** de 3 % de epóxido e 2 % de alílicos. Porém na oxidação do cicloocteno utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante, os autores observaram que não formou epóxido, mesmo utilizando co-catalisador, enquanto a respectiva MP desalogenada levou a 81 % de epóxido na presença de imidazol. Os autores verificaram por meio da análise de UV-Vis que a MP não foi destruída no meio de reação, e atribuíram o pobre rendimento catalítico obtido a estabilização da $Mn^{II}P$ que não favorece a formação da espécie ativa responsável pela catálise. Sendo assim, como não foi observado destruição da **MnP3** na reação de oxidação do cicloexeno o baixo rendimento de epóxido pode ser decorrente da estabilização da $Mn^{II}P$, que dificulta a formação da espécie ativa ($Mn^{V}OP$).

Similar ao que foi observado utilizando os substratos cicloocteno e cicloexano, o sólido **Mag-S2-MnP1** (Tabela 8; reação 10) novamente não mostrou atividade catalítica, devido à baixa concentração do complexo no suporte. Porém a respectiva **MnP1** em meio homogêneo (Tabela 8; reação 9), levou a formação de apenas 7 % de epóxido, inferior as reações controle, enquanto que mostrou atividade catalítica frente a substratos mais inertes como o cicloexano (35 % de cicloexanol) e o heptano (17,6 % de álcool e 8,6 % de cetona).

Gunter e Turner [174] investigaram a atividade catalítica da $[Mn(TPP)]Cl$ na oxidação do cicloexeno em diclorometano, utilizando PhIO como oxidante e a proporção molar 1:20 (MP:PhIO) e obtiveram 40 % de epóxido e 28 % de produtos alílicos, porém os autores utilizaram de um tempo de reação de 2,5 h. Fontecave e colaboradores [59] também investigaram a oxidação do cicloexeno utilizando a $[Mn(TPP)]Cl$ na proporção molar 1:5 (MP:PhIO) e observaram 40 % de epóxido e 29 % de produtos alílicos no tempo de reação de 2 h.

Ferreira e colaboradores [154] investigaram a atividade catalítica da $[Mn(T4HMPP)Ac]$ em meio homogêneo, e obtiveram 39 % de epóxido e 25 % de produtos alílicos, utilizando o tempo de reação de 1 h, PhIO como oxidante e a proporção molar 1:10.

Os resultados obtidos por estes autores sugerem que o baixo rendimento obtido de epóxido na oxidação do cicloexeno pelo sólido **MnP1**, pode ser decorrente do tempo de reação insuficiente para levar à formação do produto, ou ainda à condição utilizada pode não ter sido a condição ideal para este catalisador e este substrato, onde o excesso de oxidante utilizado pode ter favorecido a destruição do catalisador.

Todos os catalisadores, tanto em meio homogêneo como heterogêneo levaram à formação de uma pequena quantidade de produtos alílicos. Porém como as reações controle (**Mag**, **Mag-S1**, **Mag-S2** e somente PhIO; Tabela 8 – reações 11-14) de alguma forma levaram a formação de produtos alílicos, os resultados obtidos de produtos alílicos apresentados pelos sólidos contendo metaloporfirinas (Tabela 8 – reações 1-10) também são resultantes da ação destas vias radiculares que não envolvem as MP. Sendo assim, ao subtrair o rendimento de produtos alílicos formados nas reações controle dos produtos alílicos formados nas reações catalisadas, podemos observar que as MP tanto no processo heterogêneo quanto homogêneo de catálise foram mais seletivas a formação de epóxido.

Considerando-se os resultados obtidos para os sólidos **Mag-S-MP**, pode-se observar que os sólidos resultantes da imobilização das metaloporfirinas (**MnP2** e **FeP2**) de primeira geração (**Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2**, **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2**) apresentaram rendimentos similares na oxidação dos substratos cicloocteno e cicloexeno (Tabela 6 e 8, reações 2, 3, 5 e 6). Estes rendimentos são superiores ao rendimento obtido pelo sólido **Mag-S2-MnP3**, resultante da imobilização da MP de terceira geração (**MnP3**- Tabela 6 e 9, reação 8). O menor rendimento obtido pelo sólido **Mag-S2-MnP3** pode ser atribuído a instabilidade do anel porfirínico ocasionada pela presença dos átomos de bromo nas posições β -pirrólicas na estrutura da **MnP3**, como já mencionado anteriormente [25].

Quando o substrato cicloexano foi utilizado se observa que os catalisadores **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 7, reações 5 e 6) mostraram os melhores rendimentos, quando comparados aos sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** (Tabela 7, reações 2, 3 e 8). Estes resultados sugerem que o sítio metálico nos sólidos **Mag-S-FeP2** está mais disponível do que nos sólidos **Mag-S-MnP**, o que pode ser um indicativo que o centro metálico das MnP estão interagindo com a superfície do suporte ou a coordenação de ligante axial como OH, durante o processo de síntese dos sólidos, dificultando a interação dos reagentes, principalmente do PhIO, diminuindo a quantidade de espécies catalíticas, e consequentemente diminuindo o rendimento [39]. O menor rendimento da **MnP3** novamente pode ser atribuído a instabilidade ocasionada pelos átomos de bromo na estrutura da **MnP3**, ou ainda a possível desmetalação [25].

Poltowicz e colaboradores [57] investigaram a atividade catalítica para **MnP2** na oxidação do cicloexeno em meio homogêneo e observaram seletividade a formação de epóxido com 82,3 % de epóxido perante 17,7 % de produtos alílicos, utilizando a proporção molar 1:20:800, PhIO como oxidante, no tempo de reação de 16 h. O rendimento de epóxido obtido pelos autores foi superior ao obtido neste trabalho (55 % epóxido e 28 % de alílicos), porém os autores utilizaram do tempo de 16 h de reação,

enquanto neste trabalho foi utilizado o tempo de 1 h. Em ambos os trabalhos a **MnP2** mostrou-se seletiva a epóxido.

Poltowicz e colaboradores [57] imobilizaram a **MnP2** em material mesoporoso contendo silício e alumínio e observaram seletividade para a formação de produtos alílicos, como mostrado no mecanismo de formação de alílicos (Figura 13), um efeito da estrutura do suporte (**MnP2** em meio homogêneo é seletiva a epóxido), o qual possui pequenos poros, o que impede a formação do complexo de transição da via de epoxidação formado entre a oxometaloporfirina e cicloexeno (Figura 12), necessário para a formação do epóxido. Em contraste os resultados obtidos com todos os sólidos neste trabalho, inclusive **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2**, que levaram seletivamente a formação de epóxido tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo.

Castro e colaboradores [34] relataram rendimentos de 36 % de epóxido e 40 % de produtos alílicos para **FeP2** em meio homogêneo, sob as mesmas condições de reação utilizadas neste trabalho.

Lindsay Smith e Mortimer [177] obtiveram 30 % de epóxido na proporção molar 1:10:200 e metanol como solvente para a **FeP2** em meio homogêneo. Estes rendimentos são inferiores aos rendimentos obtidos nesse trabalho de 62 % de epóxido e 18 % de produtos alílicos. O menor rendimento obtido pelos autores pode ser explicado pela baixa proporção molar de substrato utilizada (200 vezes) que favorece reações indesejáveis, como a destruição do catalisador e a competição entre o substrato e o solvente metanol pela espécie ativa, o que leva à queda no rendimento de epóxido [39].

Porém, o rendimento obtido pelo sólido **FeP2** em meio homogêneo foi similar ao rendimento obtido por Groves e colaboradores [5] que obtiveram 55 % de cicloexenóxido e 5 % de produtos alílicos utilizando PhIO como oxidante e a [Fe(TPP)] como catalisador.

Castro e colaboradores [34] imobilizaram a **FeP2** em sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico, e obtiveram 26 % de epóxido e rendimentos superiores a 100 % de produtos alílicos sob as mesmas condições catalíticas em que os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** mostraram seletividade para a formação de epóxido (65 e 61 % de epóxido, respectivamente e ~ 30 % de alílicos).

O maior rendimento de epóxido obtido pelos sólidos **Mag-S** pode ser atribuído à imobilização da **FeP2** na superfície da sílica que favorece o acesso dos reagentes ao centro metálico, quando comparado ao sólido obtido pelos autores onde a MP pode ter sido inserida na rede de sílica formada pelo processo sol-gel, o que dificulta o acesso dos reagentes ao centro metálico levando ao menor rendimento de epóxido. O maior rendimento de produtos alílicos obtido pelos autores pode ser resultante da estrutura do sólido que dificulta a remoção do oxigênio do meio, favorecendo o mecanismo radicalar (Figura 13).

O resultado obtido para o sólido **Mag-S2-MnP3** de 36 % de epóxido e 30 % de produtos alílicos em 1 h de reação é inferior ao resultado obtido por Doro e colaboradores [152] que imobilizaram a MP [Mn(Cl₈PFTDCPP)] em sílica modificada com aminopropiltrietoxissilano e obtiveram 49 % de epóxido e 36 % de produtos alílicos, porém os autores se referem ao tempo de 3 h de reação para atingirem o resultado relatado, mostrando a vantagem do sólido **Mag-S2-MnP3** em relação à literatura. O maior rendimento de epóxido obtido pelos autores pode ser atribuído à presença dos átomos de cloro e flúor nas posições *meso* que removem a densidade eletrônica do anel estabilizando a espécie ativa e conduzindo ao maior rendimento, ou ainda ao maior tempo de reação.

3.3.4 – Oxidação do *n*-heptano

No estudo da atividade catalítica do sólido **MnP1** utilizou-se ainda como substrato um alcano linear, o *n*-heptano, a fim de se estudar se este catalisador em meio homogêneo é eficiente e seletivo na oxidação de substratos mais resistentes a oxidação como são os alcanos lineares.

Os alcanos lineares apresentam maior resistência a processos de oxidação do que alcanos cíclicos [17], visto que a oxidação de alcanos lineares nas posições terminais requer mais energia se comparado a alcanos cíclicos. Por exemplo, a energia de dissociação das ligações C-H de alcanos lineares é de 104, 95 e 91 kcal mol⁻¹ para os carbonos primário, secundário e terciário, respectivamente [17] enquanto que a energia de dissociação da ligação C-H no cicloexano é de 99,3 kcal mol⁻¹ [178]. Sendo assim, a energia de dissociação da ligação C-H no cicloexano associada à maior tensão do anel, torna-o mais reativo que o *n*-heptano.

Os produtos esperados na oxidação do *n*-heptano, são os alcoóis nas posições 1, 2, 3 e 4, as cetonas nas posições 2, 3 e 4 além do aldeído na posição 1 (Figura 43) [17]. Sendo os carbonos secundários mais lábeis em relação aos primários devido sua maior energia de dissociação da ligação C-H, bem como pela baixa estabilidade do intermediário formado na posição 1 [17].

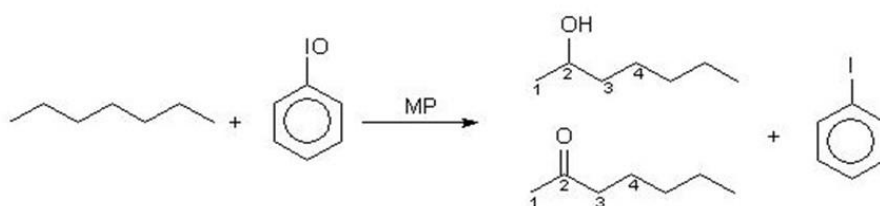


Figura 43: Representação esquemática da reação não balanceada da oxidação do *n*-heptano.

O produto de oxidação no carbono primário do *n*-heptano é o menos favorecido, sendo assim, existem poucos relatos na literatura onde alcanos lineares foram oxidados seletivamente na posição 1 [17,58].

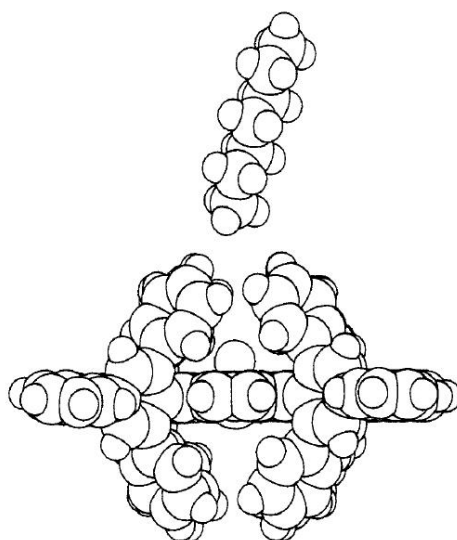


Figura 44: Representação da aproximação da molécula de *n*-heptano a molécula de manganês porfirina [Mn(TTPPP)]Ac (Figura retirada da referência [58]).

Cook e colaboradores [58] relataram que na catálise homogênea a regioseletividade depende fortemente da estrutura da metaloporfirina. Porfirinas que não possuem grupos volumosos, a exemplo, da [Mn(TPP)]Cl, direcionam a formação de álcool na posição 2, enquanto que metaloporfirinas que apresentam em sua estrutura grupamentos volumosos, a exemplo da [Mn(TTPPP)]Ac, direcionam a aproximação do substrato de forma linear ao centro metálico (Figura 44), o que leva à formação exclusiva de álcool na posição 1.

Mansuy e colaboradores [179] relataram a oxidação do *n*-heptano com porfirinas de primeira geração, também em meio homogêneo, e observam a formação estatística com 2 ol ~ 3 ol > 4 ol, porém quantidade insignificante de álcool na posição 1. Os autores também observaram que a regioseletividade para o carbono 1, na presença de PhIO, depende da estrutura da metaloporfirina, onde porfirinas com estruturas que apresentam impedimento estérico, o metal torna-se restrito à ligação C-H mais exposta, sendo oxidado somente o carbono 1, dificultando a aproximação paralela do substrato que levaria a oxidação dos carbonos secundários.

Battioni e colaboradores [170] observaram que a **MnP2** e a [Mn(TPP)]Cl em meio homogêneo mostraram formação estatística como relatado por Mansuy e colaboradores [179] (2 ol ~ 3 ol > 4 ol), e após imobilização destas MP em sílica comercial a regioseletividade se manteve.

Nappa e Tolman [40] observaram que porfirinas que não apresentam grupos muito volumosos como substituintes, na oxidação de alcanos lineares levam à formação do 2-heptanol com seletividade. Tal seletividade é decorrente da menor energia de dissociação do carbono secundário em relação ao primário, uma vez que o substrato pode se aproximar com facilidade das duas posições.

Thomas e colaboradores [17] utilizaram zeólitas contendo íons de cobalto em sua estrutura na oxidação de alcanos lineares, como o *n*-hexano. Estes sólidos conduziram à formação de álcool no carbono 1, tal seletividade é resultante da geometria do sólido, a qual faz com que o substrato se aproxime do íon cobalto apenas pelo carbono 1 (Figura 45).

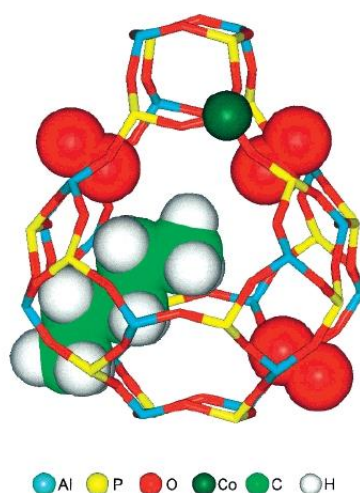


Figura 45: Representação da aproximação da molécula de *n*-hexano a zeólita contendo íons cobalto (Figura retirada da referência [17]).

A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para a oxidação do *n*-heptano utilizando o catalisador **MnP1** em meio homogêneo.

Observa-se que quando o sólido **MnP1** é usado como catalisador da reação de oxidação do *n*-heptano uma maior formação de álcool é observada, assim como na oxidação do ciclohexano. Observa-se a formação de 17,6 % de álcool (soma de todas as posições da cadeia) e 8,6 % de cetona [13,40]. Sendo assim, pode-se afirmar que **MnP1** é um catalisador ativo e parcialmente seletivo em meio homogêneo mesmo na oxidação do *n*-heptano, que é um alcano linear de muito difícil oxidação [36,58].

A formação estatística dos produtos de reação para os alcoóis segue o seguinte ordenamento: 3-ol ~ 2-ol > 4-ol >> 1-ol. As cetonas e os aldeídos seguem o mesmo ordenamento, porém em menores quantidades. Este ordenamento de produtos esperados é baseado nas posições e quantidade de átomos de carbono na cadeia, na estabilidade dos radicais formados, bem como nas energias de ligação C-H. As posições 2, 3 e 4 são equivalentes quando se considera a formação de radicais, porém na

estrutura do heptano existem duas posições 2 e 3 e somente uma posição 4, o que favorece a formação estatística dos produtos nas posições 2 e 3 [17].

Tabela 9: Oxidação do *n*-heptano catalisada por **MnP1**, utilizando PhIO como oxidante^a.

Catalisador	Produtos de oxidação do <i>n</i> -heptano ^b (%)								
	1-	2-	3-	4-	2-	3-	4-	Total	Total
	ol ^c	ol ^c	ol ^c	ol ^c	ona ^d	ona ^d	ona ^d	ol	ona
MnP1	1,6	6,7	5,8	3,5	2,8	3,4	2,4	17,6	8,6
Somente PhIO	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[Mn(T4H3MPP)] ^[154]	1,9	5,0	3,9	2,1	-	-	1,1	12,9	1,1
[Mn(TDCSPP)] ^[180]	-	-	-	-	-	-	-	6	2
[Mn(TPFPP)] ^[181]	2,4	14	13	10	1	1	1	39,2	3

^aCondições de reação – relação molar (catalisador:oxidante:heptano) = 1:10:5000; usando uma mistura de solvente acetonitrila:diclorometano 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (25 °C), sob argônio, por 1 h. ^bRendimento calculado em relação à quantidade molar inicial de PhIO. ^cHeptanol. ^dHeptanona.

A **MnP1** apresentou seletividade para a formação de álcool, com formação estatística, 2-ol ~ 3-ol > 4-ol > 1-ol. Este resultado é esperado para sistemas homogêneos envolvendo MP que não apresentem grupamentos volumosos, uma vez que o substrato pode aproximar-se com facilidade de todas as posições, pois não há impedimento estérico, porém fatores termodinâmicos favorecem a oxidação de carbonos secundários [13,40,180]. Este comportamento já foi relatado em trabalhos anteriores envolvendo metaloporfirinas e relatado por Mansuy [179], Cook [58], Bartoli [13,182], Ferreira [154], dentre outros.

Não houve formação de produtos na reação controle usando PhIO na ausência de catalisador, confirmando que a **MnP1** atua como catalisador na oxidação do *n*-heptano.

Embora os rendimentos obtidos para a **MnP1** na oxidação do *n*-heptano sejam baixos, eles mostram-se similares aos resultados obtidos por Ferreira e colaboradores [154] para a manganês porfirina [Mn(T3H3MPP)] em solução, a qual apresenta estrutura muito similar a **MnP1** e conduziu à 13 % de álcool. Além disso, este catalisador mostrou resultados que foram três vezes superiores aos resultados obtidos por Mansuy e colaboradores [180] para uma MP de segunda geração ([Mn(TDCSPP)] - 6 % de álcool) que é mais resistente a degradação oxidativa, pela presença de átomos eletronegativos e a dimerização, pela presença de grupos volumosos. Porém mostrou ainda rendimentos inferiores a [Mn(TPFPP)], relatado por Castro e colaboradores [181], a qual levou a aproximadamente 40 % de álcool, como já era esperado visto que, sua estrutura é mais

resistente a destruição devido a presença dos átomos de flúor na posição meso do anel porfirínico.

Mansuy e colaboradores [179] investigaram a oxidação do *n*-heptano utilizando a [Fe(TPP)]Cl em meio homogêneo, porfirina de primeira geração, como catalisador, e observaram seletividade para a formação de álcool, com formação estatística 2 ol ~ 3 ol (33 e 38 %) > 4 ol (19 %) > 1 ol (% insignificante) e 2 ona ~ 3 ona (3 e 4 %) > 4 ona (2 %), utilizando PhIO com oxidante. O rendimento de álcool foi superior ao obtido para **MnP1**, porém os autores utilizaram do tempo de reação de 4 h.

Cook e colaboradores [58] investigaram a atividade catalítica da metaloporfirina de primeira geração, [Mn(TPP)]Ac e observaram formação estatística de 2-ol ~ 3-ol (37 e 40 %) > 4-ol (21 %) > 1-ol (2 %), utilizando PhIO como oxidante. Os autores obtiveram melhores rendimentos que **MnP1**, porém utilizando-se do tempo de reação de 7 h. Embora o rendimento obtido por **MnP1** seja menor, observou-se a formação estatística como foi observado pelos autores.

Os autores ainda investigaram a oxidação do *n*-heptano em meio homogêneo utilizando uma metaloporfirina cuja estrutura apresenta grande impedimento estérico, a [Mn(TTPPP)]Ac, a qual mostrou 52 % de 2-ol, 26 % de 1-ol, 17 % de 3-ol e 5 % de 4-ol. Os autores justificaram o alto rendimento obtido de álcool terminal à presença dos substituintes volumosos na posição *meso* da MP, que formam cavidades acima e abaixo do plano do anel porfirínico, como mostra a Figura 44, o que favorece a aproximação do substrato pelo carbono 1, aumentando o rendimento de álcool nesta posição.

Bartoli e colaboradores [13,182] investigaram a atividade catalítica da [Fe(TPP)Cl] em meio homogêneo, na proporção em quantidade de matéria 1:20:800, usando PhIO como oxidante e observaram 4 % de álcool (somatório de todas as posições), rendimento inferior ao obtido por **MnP1**, que mostrou 17,6 % de álcool e 8,6 % de cetona. Embora os rendimentos sejam diferentes os autores obtiveram formação estatística de álcool da mesma forma como observado para **MnP1**. O menor rendimento obtido pelos autores provavelmente é decorrente da baixa proporção molar de substrato utilizada que favorece reações indesejáveis no meio de reação, como por exemplo, a competição do substrato com outras espécies presentes no meio como PhIO, solvente e a MP pela espécie catalítica ativa.

Os autores investigaram também a atividade catalítica de outras estruturas de ferroporfirinas, a exemplo das [Fe(TDCPP)]Cl e [Fe(TPFPP)]Cl que mostraram 26 e 61 % de álcool (somatório de todas as posições), respectivamente, e 6 e 4 % de cetona. A **MnP1** mostrou rendimentos similares a [Fe(TDCPP)]Cl, que mostra estrutura de porfirina de segunda geração, com a presença de átomos volumosos e eletronegativos nas posições *meso* que a tornam mais estável no meio de reação, porém mostrou

rendimentos bem inferiores aos obtidos pela porfirina de segunda geração [Fe(TPFPP)]Cl, que é muito mais resistente às condições de reação, porém ambas mostram formação estatística e com regioseletividade predominante aos grupos metilenos do alcano e a oxidação do grupo metila ocorrendo em proporção muito pequena (< 2 %).

Battioni e colaboradores [170] observaram que a **MnP2** em meio homogêneo mostrou 1 % de álcool e 1 % de cetona, rendimento inferior ao obtido por **MnP1**, porém ambas mostraram formação estatística. Os autores utilizaram metanol para favorecer a solubilização da **MnP2** no meio de reação, e como este solvente é reativo pode competir com o substrato pela espécie ativa, como mostra a Equação 9, levando a queda no rendimento [39].



Equação 9

Segundo Lindsay-Smith e colaboradores [33] o mecanismo envolvido na oxidação de alcanos lineares como o *n*-pentano envolve a abstração inicial do átomo de hidrogênio do alcano pela espécie ativa, uma oxomanganês (V), a qual leva à formação da gaiola de solvente, contendo radical alquil e a hidroxomanganês (IV) porfirina. Quando estas duas espécies se encontram rapidamente o álcool é formado, e quando o radical escapa da gaiola do solvente ocorre à formação de produtos por vias radicalares como a cetona. Este mecanismo é mostrado em maiores detalhes na Introdução Geral desta tese, na sessão 1.5 (Figura 15).

3.4 - Estudo da atividade catalítica na reação de oxidação de corantes orgânicos

Devido à capacidade oxidativa comprovada de catalisadores metaloporfirínicos em diferentes substratos orgânicos, mais recentemente estes vêm sendo investigados também na oxidação de corantes, a exemplo do corante verde brilhante, também conhecido como verde malaquita. Este corante foi escolhido para este estudo por ser amplamente utilizado na indústria, como já mencionado na Introdução Geral desta tese [183].

Os sólidos **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** foram investigados como catalisadores na oxidação do corante verde brilhante, visto que **Mag-S2-MnP2** foi um dos sólidos que mostrou os melhores rendimentos na oxidação dos substratos orgânicos e a utilização do sólido **Mag-S2-MnP3** permite comparar a atividade catalítica entre uma porfirina de primeira e outra de terceira geração com o mesmo metal de transição.

Para a investigação dos sólidos aqui preparados como catalisadores de oxidação

do corante verde brilhante, primeiramente foi determinada a absorvidade molar do corante, utilizando água como solvente, em sua banda de maior intensidade (625 nm). Foi encontrado o valor de $\epsilon = 4,2 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, visto que a partir da absorvidade molar do corante conhecida é possível determinar quantitativamente a porcentagem de degradação do corante orgânico VB em soluções com concentrações desconhecidas deste composto.

A partir do conhecimento da absorvidade molar do corante em água, foi possível determinar quantitativamente a degradação oxidativa do corante orgânico VB pelo peróxido de hidrogênio catalisada pelos sólidos **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3**, por meio do monitoramento da absorbância da banda de maior intensidade do corante, em 625 nm, em função do tempo (intervalos de 10 minutos na primeira meia hora, após 30 minutos, de hora em hora até a sétima hora, e após 24 h). As porcentagens de branqueamento do corante foram determinadas por meio da equação $(A_0 - A_t)/A_0 \times 100$, onde, A_t representa a absorbância no tempo t e A_0 corresponde a absorbância inicial.

A Figura 46 apresenta um exemplo do monitoramento da reação de oxidação do corante VB, pelo peróxido de hidrogênio, na presença do catalisador **Mag-S2-MnP3**, utilizando a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis, onde observa-se o decaimento na intensidade da banda em 625 nm em função do tempo de reação.

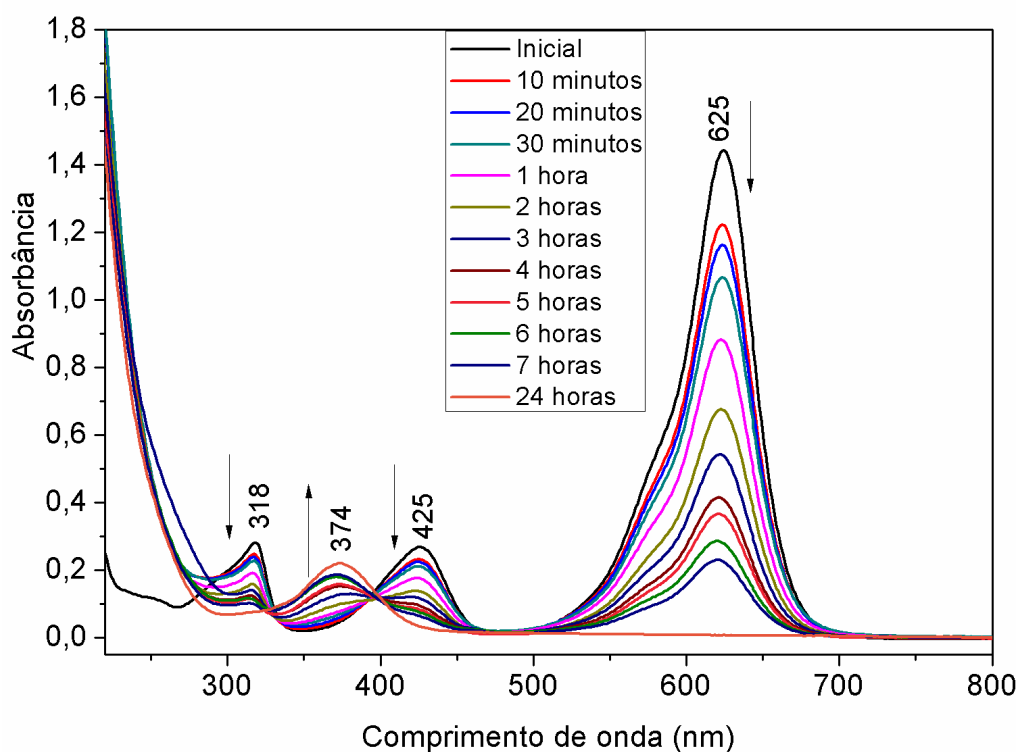


Figura 46: Reação de oxidação do corante VB utilizando a proporção molar 1:5000:10 (catalisador:oxidante:corante) na presença do catalisador **Mag-S2-MnP3**.

No exemplo da Figura 46 o sólido **Mag-S2-MnP3** foi utilizado na reação de

oxidação do corante VB, utilizando-se a proporção molar 1:5000:10 (catalisador:oxidante:corante), que foi a condição que mostrou os melhores resultados. Observa-se o decaimento da principal banda do corante em 625 nm e das bandas secundárias em 425 e 318 nm no decorrer do tempo de reação de 0 minutos a 7 horas. Durante o monitoramento da reação observa-se o aparecimento de uma nova banda em 374 nm.

Gao e colaboradores [184] observaram também o decaimento na intensidade das bandas do corante e o surgimento de uma nova banda em 365 nm. Os autores analisaram a solução resultante por cromatografia gasosa acoplada a massa e atribuíram que esta banda pode ser resultante de um dos subprodutos de degradação do corante, tais como, ácido 2-hidroxipropânico, ácido hidroxiacético, ácido 4-oxopentanóico, ácido oxálico, ácido succínico, (1E, 2E) – etanodial dioxima, glicerol, ácido benzóico e 1,2,3,4,5,6-ciclohexaexanol (Figura 47).

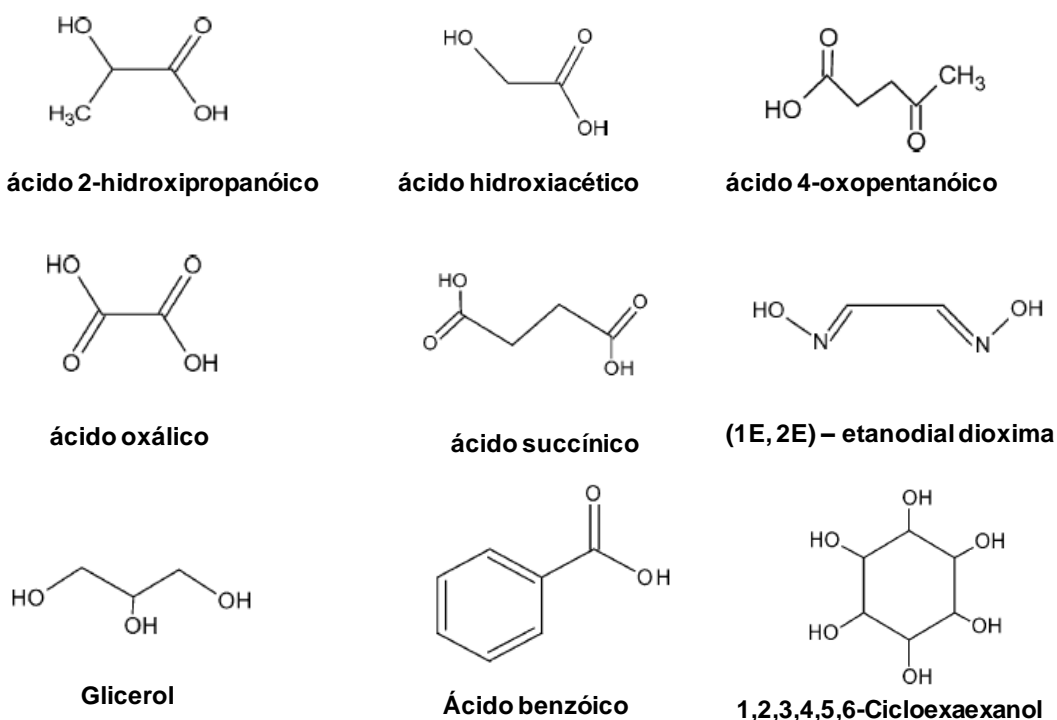


Figura 47: Representação esquemática dos intermediários de reação mais importantes da degradação do corante verde brilhante na presença do H_2O_2 como oxidante [184].

Diao e colaboradores [185] realizaram a fotodegradação eletroquímica do verde brilhante e relataram que o subproduto final obtido antes da mineralização é o ácido oxálico, porém os autores não mostram as medidas de UV-Vis da espécie que confirme sua banda em aproximadamente 373 nm.

Modirshahla e colaboradores [186] realizaram a fotodegradação oxidativa do

corante VB usando luz UV e H_2O_2 , e observaram que após 20 minutos de irradiação ocorreu o completo descoramento do corante, e o surgimento de uma nova banda a 350 nm que os autores atribuíram à destruição do anel poliaromático do corante e a produção de novos anéis aromáticos que mostram absorção no UV.

Ju e colaboradores [187] investigaram a degradação do corante VB utilizando o processo baseado em H_2O_2 e irradiação microondas (frequência 2,45 GHz) e observaram também o surgimento de uma nova banda em 360 nm à medida que o corante degradava e atribuíram a formação da 4-dimetil-amino-benzofenona (Figura 48) com o auxílio das técnicas de cromatografia gasosa acoplada a massa.

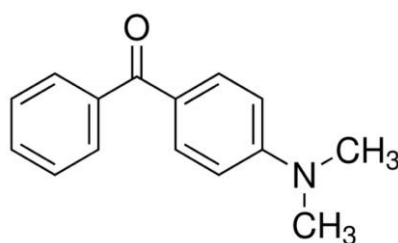


Figura 48: Estrutura da 4-dimetil-amino-benzofenona.

No trabalho desenvolvido por Cheng e colaboradores [188] foi investigada a degradação do corante verde brilhante usando Fe(III) ligado a uma resina, o qual atua como catalisador de fase heterogênea frente a H_2O_2 e luz UV. Os autores obtiveram até 90 % de degradação, e observaram que o intermediário formado mais abundante foi a 4-dimetil-amino-benzofenona, porém este não foi o único produto de degradação observado, outros produtos como o ácido benzóico foram obtidos em menor quantidade [31].

Em todas as reações efetuadas com os dois catalisadores nas diferentes condições de reação a mesma banda foi freqüentemente observada, sugerindo que não há total mineralização do corante até CO_2 , NO_2 e H_2O , que seria a condição ideal de reação de degradação do corante [189]. Caso isso ocorresse se esperaria que na análise de UV-Vis, todas as bandas presentes no espectro eletrônico do corante decaíssem, até o completo desaparecimento, e que nenhuma outra banda surgisse no espectro no decorrer da reação (no caso a banda em 374 nm). Entretanto, os resultados mostram que ocorreu o total descoramento da solução de VB para as condições experimentais investigadas. Esta reação pode ser denominada de branqueamento do corante visto que sua solução perde a cor verde característica e passa a ser incolor.

A Figura 49 apresenta um exemplo da reação de oxidação do corante VB, na ausência de catalisador na proporção molar 1:5000:10 (suporte:oxidante:corante).

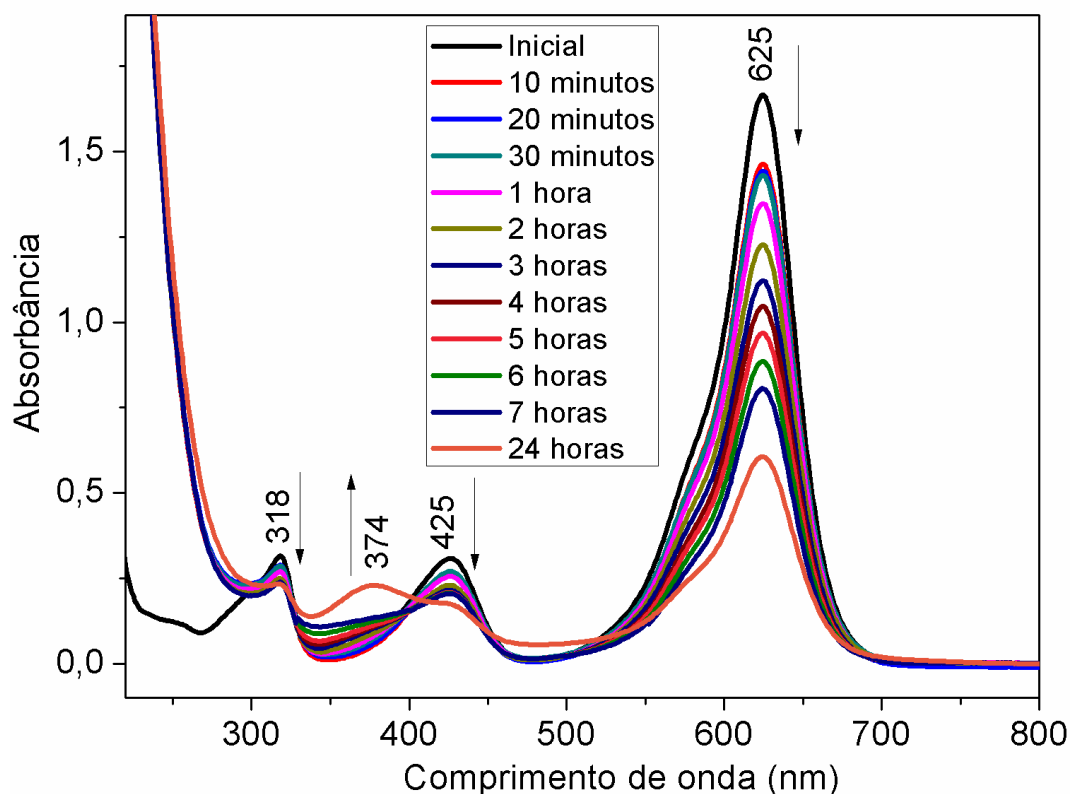


Figura 49: Reação de oxidação do corante VB utilizando a proporção molar 1:5000:10 (Mag-S2:oxidante:corante) na ausência de MP.

O resultado mostra que na ausência de MP (Figura 49) o corante também sofre descoloramento, onde após 10 minutos de reação observa-se porcentagem de descoloramento de 12 %, e com o aumento no tempo de reação ocorre o decaimento na intensidade da banda em 625 nm, onde após os tempos de 1 h, 2 h, 4 h, 7 h e 24 h foram observados 20, 26, 37, 51 e 66 % de descoloramento do corante VB, respectivamente. No entanto, o processo é mais lento se comparado a reação de oxidação do corante VB na presença de MP (Figura 46), onde após 10 minutos de reação foi observado 15 % de descoloramento do corante VB, e com o aumento no tempo de reação a queda na intensidade da banda em 625 nm é mais acentuada, onde após os tempos de 1 h, 2 h, 4 h, 7 h e 24 h observou-se 39, 49, 71, 84 e 100 % de descoloramento do VB, respectivamente. No decorrer da reação observa-se também o aparecimento de uma nova banda em 374 nm.

É bem relatado na literatura que Fe^{2+} na presença de H_2O_2 (sistema Fenton) leva a formação do radical hidroxila [190-192], espécie altamente reativa, que reage com as moléculas de corante levando a sua degradação [189,191,193].



Equação 10

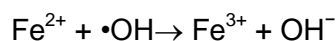


Equação 11

Sendo assim, como nas reações controle **Mag** (Tabela 10 – reações 2, 11 e 16) e **Mag-S2** (Tabela 10 – reações 3, 12 e 17), na ausência das MP, o corante também está sendo degradado, embora mais lentamente, acredita-se que a espécie responsável pelo processo de degradação seja o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$).

De fato Aliyan e colaboradores [194] utilizaram sílica mesoporosa SBA-15 com a superfície modificada com magnetita na fotodegradação do corante VB, e observaram a mineralização do corante após aproximadamente 1 h de reação.

As reações controle (**Mag** e **Mag-S2**) nas três condições utilizadas apresentaram uma constante de velocidade menor que a reação utilizando apenas H_2O_2 , possivelmente por facilitarem a decomposição do oxidante [193,195], visto que, o radical hidroxila formado pode oxidar outro íon Fe (II) (Equação 12). E os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 cataliticamente a H_2O e O_2 .



Equação 12

Chen e colaboradores [196] investigaram a fotodegradação do corante VB usando dispersão de TiO_2 e luz UV (365 nm) usando uma lâmpada. Os autores observaram 95,5 % de degradação do corante após 8 h de reação.

Gao e colaboradores [184] investigaram a degradação oxidativa do corante verde brilhante por eletrólise e observaram 95 % de degradação após apenas 10 minutos.

Sistemas que são mais robustos como os sistemas Fenton e Foto Fenton que utilizam irradiação com luz UV conseguem levar a mineralização de moléculas de corante como o verde brilhante, porém estudos envolvendo metaloporfirinas como catalisadores dificilmente levam a mineralização [31,197], visto que, apesar de formarem a espécie radicalar, esta não deve ocorrer em grande quantidade e a espécie que atua na degradação é a espécie ativa de alta valência.

As Figura 50 e 51 mostram o estudo comparativo da eficiência dos catalisadores **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3**, respectivamente. Pode-se observar que as reações envolvendo o sólido **Mag-S2-MnP2** mostraram resultados superiores às reações envolvendo o sólido **Mag-S2-MnP3** tanto nos tempos de 2 h quanto de 24 h de reação, para as três condições investigadas.

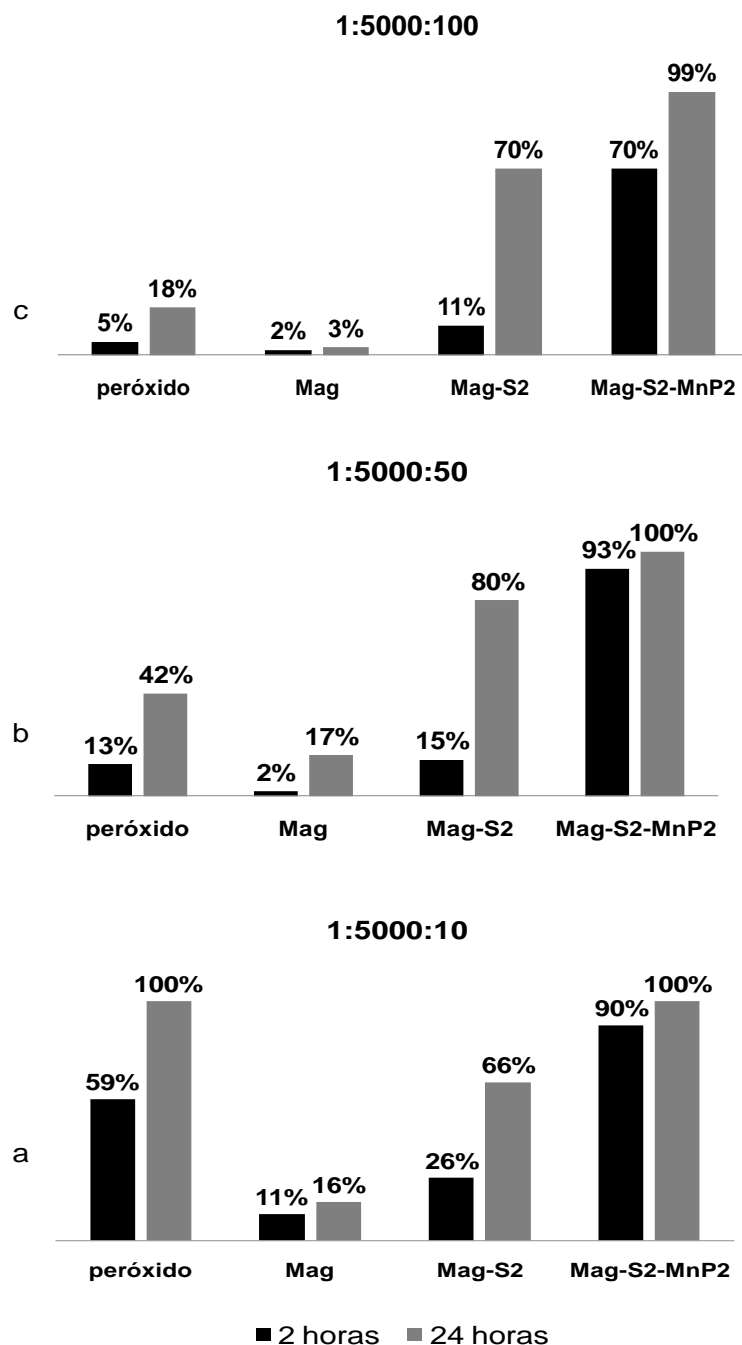


Figura 50: Degradação do corante Verde Brilhante nas condições utilizadas com o catalisador **Mag-S2-MnP2**: (a) 1:5000:10, (b) 1:5000:50 e (c) 1:5000:100.

Pode-se observar por meio da Figura 50 que o sólido contendo **MnP2** imobilizada (**Mag-S2-MnP2**) apresenta a maior porcentagem de degradação quando comparada as reações controle nos tempos de 2 h e 24 h para todas as condições utilizadas. Por exemplo, na proporção 1:5000:10 (Figura 50a) no tempo de 24 horas de reação o sólido **Mag-S2-MnP2** mostrou 100 % de degradação do corante VB quando comparada a reação controle **Mag-S2** que mostrou apenas 66 %, confirmando a eficiência catalítica da metaloporfirina **MnP2**. Da mesma forma as condições 1:5000:50 e 1:5000:100 também

direcionam ao total branqueamento do corante no tempo de 24 h. Observa-se ainda que em apenas 2 h de reação para as proporções molares 1:5000:10 e 1:5000:50 o corante é quase totalmente branqueado (90 e 93 %, respectivamente) e para a proporção molar 1:5000:100 o corante é branqueado em 70 %, o que permite concluir que em apenas 2 h de reação o catalisador atinge praticamente o máximo de oxidação do grupo cromóforo responsável pela cor verde, nas duas primeiras condições usadas, enquanto que as reações controle apresentam a porcentagem de degradação abaixo de 30 %.

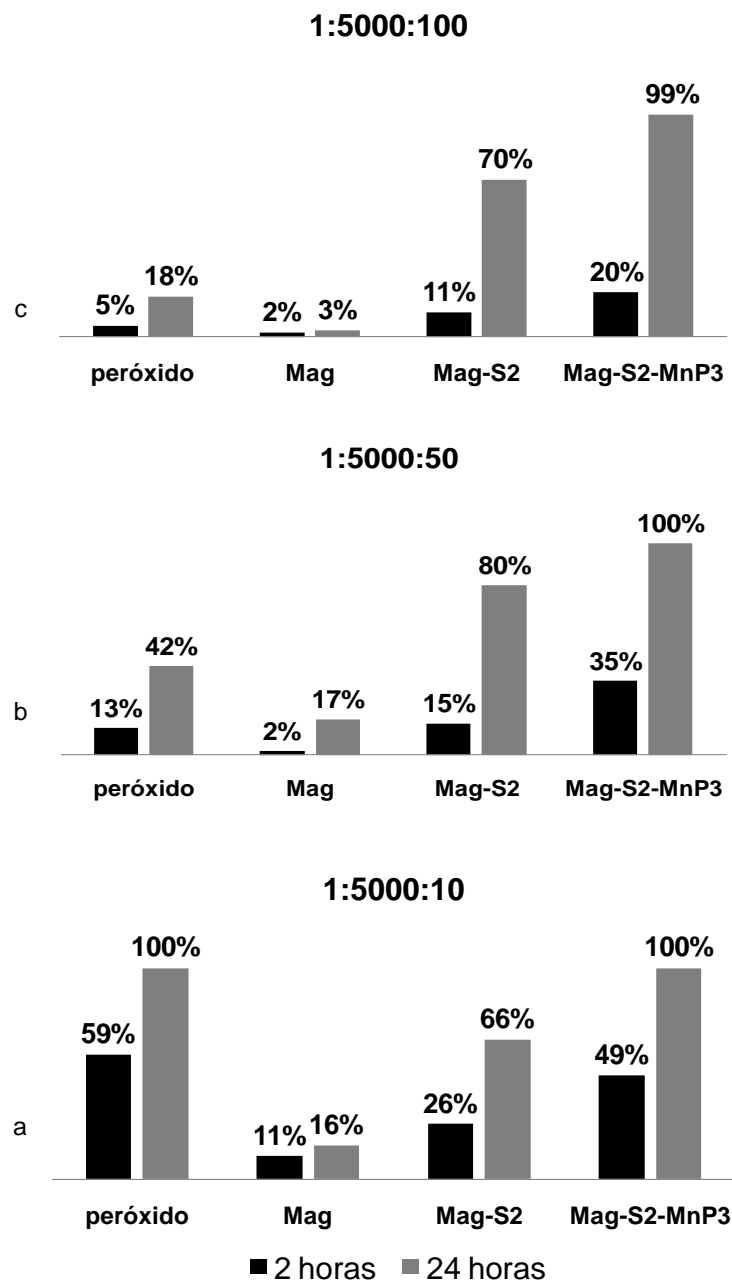


Figura 51: Degradação do corante Verde Brilhante nas condições utilizadas com o catalisador **Mag-S2-MnP3**: (a) 1:5000:10, (b) 1:5000:50 e (c) 1:5000:100.

Pode-se observar por meio da Figura 51 que o sólido contendo **MnP3** imobilizada (**Mag-S2-MnP3**) apresenta maior porcentagem de degradação quando comparada às reações controle, na ausência de MP, nos tempos de 2 e 24 h para todas as condições utilizadas.

O catalisador **Mag-S2-MnP2** claramente é mais eficiente que o catalisador **Mag-S2-MnP3** no tempo de 2 h reação, onde na proporção molar 1:5000:10 o catalisador **Mag-S2-MnP2** levou a 90 % de degradação do corante VB enquanto que o sólido **Mag-S2-MnP3** nas mesmas condições levou a apenas 49 % de degradação, isso provavelmente ocorre devido a maior disponibilidade do sítio catalítico ativo no sólido **Mag-S2-MnP2** em relação à **Mag-S2-MnP3**, o qual precisa de maior tempo de contato dos reagentes ao sítio catalítico ativo para melhorar a catálise em decorrência da presença dos átomos volumosos de bromo na periferia do anel. O mesmo comportamento é observado para todas as condições investigadas.

A fim de se observar o efeito do catalisador na degradação do corante pelo peróxido de hidrogênio foi feito um tratamento cinético dos resultados experimentais considerando um tratamento de pseudo-primeira ordem: $\ln[vb] = -k't + \ln[vb]_0$ [63,184,189], pois se assume que a reação esta ocorrendo em um excesso de oxidante que tende a ficar inalterado durante o decorrer da reação. Deste modo, o único reagente que poderá interferir na constante de velocidade será o corante VB. Por meio da correlação direta entre os valores de \ln da concentração do corante por um determinado tempo (em segundos), pode-se extrair o valor da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da reação (k') pelo coeficiente angular da reta obtida no gráfico [198].

A Tabela 10 mostra os valores de constante de pseudo-primeira ordem obtidos para as três condições catalíticas investigadas neste trabalho. Observa-se que para todas as condições investigadas a constante de velocidade é maior para os sólidos contendo as MP imobilizadas (**Mag-S2-MnP3** - reações 4, 13 e 18 e **Mag-S2-MnP2** - reações 7, 14 e 19) quando comparadas as reações controle, utilizando apenas oxidante (reações 1, 10 e 15), utilizando magnetita na presença de oxidante (reações 2, 11 e 16) ou magnetita recoberta com sílica na presença de oxidante (reações 3, 12 e 17).

Observa-se que com o aumento da concentração da solução de corante, os valores obtidos para a constante de pseudo-primeira ordem (k') diminuem, devido ao aumento na quantidade de corante a ser degradado pelos catalisadores [198].

Considerando a relação entre as constantes da reação catalisada com relação às reações controle (Tabela 10, colunas 5 e 6), pode-se ter uma idéia quantitativa dos aumentos das velocidades das reações quando o sistema esta sendo catalisado.

Considerando-se a relação entre as constantes da reação catalisada com relação a reação controle utilizando apenas peróxido (Tabela 10, coluna 5) pode-se observar o

aumento nas velocidades de reações com o aumento da concentração do corante, pois a queda nos valores de k' nas reações controle é mais acentuada que nas reações na presença dos catalisadores MP.

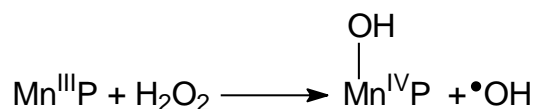
Tabela 10: Resultados da reação de oxidação do corante VB por H_2O_2 na presença dos sólidos **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3**.

Proporção ^a	Reação	Catalisador	k' ^b	k'/k'_{b1} ^c	k'/k'_{b2} ^d
1:5000:10	1	H_2O_2	$(6,92 \pm 0,70) \times 10^{-5}$	-	-
	2	Mag	$(1,51 \pm 0,05) \times 10^{-5}$	0,2	-
	3	Mag-S2	$(2,53 \pm 0,09) \times 10^{-5}$	0,4	-
	4	Mag-S2-MnP3	$(8,51 \pm 0,12) \times 10^{-5}$	1,2	3,4
	5	Reuso 1	$(1,11 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	1,6	4,4
	6	Reuso 2	$(1,02 \pm 0,14) \times 10^{-4}$	1,6	4,4
	7	Mag-S2-MnP2	$(1,11 \pm 0,11) \times 10^{-4}$	1,6	4,4
	8	Reuso 1	$(8,13 \pm 0,14) \times 10^{-5}$	1,2	3,2
	9	Reuso 2	$(8,01 \pm 0,13) \times 10^{-5}$	1,2	3,2
1:5000:50	10	H_2O_2	$(1,42 \pm 0,11) \times 10^{-5}$	-	-
	11	Mag	$(2,11 \pm 0,14) \times 10^{-6}$	0,2	-
	12	Mag-S2	$(3,53 \pm 0,15) \times 10^{-6}$	0,3	-
	13	Mag-S2-MnP3	$(3,01 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	2,1	8,6
1:5000:100	14	Mag-S2-MnP2	$(8,02 \pm 0,06) \times 10^{-5}$	5,7	22,9
	15	H_2O_2	$(2,01 \pm 0,21) \times 10^{-6}$	-	-
	16	Mag	$(3,33 \pm 0,20) \times 10^{-7}$	0,2	-
	17	Mag-S2	$(3,04 \pm 0,12) \times 10^{-6}$	1,5	-
	18	Mag-S2-MnP3	$(8,52 \pm 0,08) \times 10^{-6}$	4,3	2,8
	19	Mag-S2-MnP2	$(5,11 \pm 0,08) \times 10^{-5}$	25,5	17

^aCondições de reação: relação molar 1:5000:X (catalisador:oxidante:corante), T = 25 °C. ^bConstante de pseudo-primeira ordem em s^{-1} ; ^cRelação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 1 (apenas H_2O_2); ^dRelação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle 2 (apenas o suporte **Mag-S2** sem MP).

Quando foram utilizados os sólidos contendo as MP imobilizadas, obtêm-se um ganho na velocidade da reação chegando a 4,3 e 25,5 vezes para os sólidos **Mag-S2-MnP3** e **Mag-S2-MnP2** (Reações 18 e 19, respectivamente), enquanto que ao utilizar o sólido magnetita recoberto com sílica na ausência de MP obteve-se um ganho máximo na velocidade de reação de 1,5 vezes (Reação 17) em relação à reação que utiliza apenas o oxidante. Quando se considera a relação entre as constantes da reação catalisada com a reação controle (**Mag-S2**) observa-se um ganho de 8,6 e 22,9 vezes (Reações 13 e 14, respectivamente). Estes resultados mostram que as manganês porfirinas (**MnP2** e **MnP3**) imobilizadas no suporte apresentam um papel importante na reação de degradação do corante, provavelmente por meio da formação da espécie catalítica ativa de alta valência ($\text{OMn}^{\text{V}}\text{P}$) [56].

Meunier [20] e Brausam e colaboradores [38] relataram que quando se utiliza peróxido de hidrogênio como oxidante em reações de oxidação envolvendo metaloporfirinas, a primeira etapa envolvida no mecanismo de reação consiste na clivagem da ligação O-O, que pode ser homolítica ou heterolítica. Na clivagem homolítica (Equação 13), ocorre a formação da espécie radicalar $\bullet\text{OH}$, a qual é muito reativa, e atua na oxidação com pouca ou nenhuma seletividade.



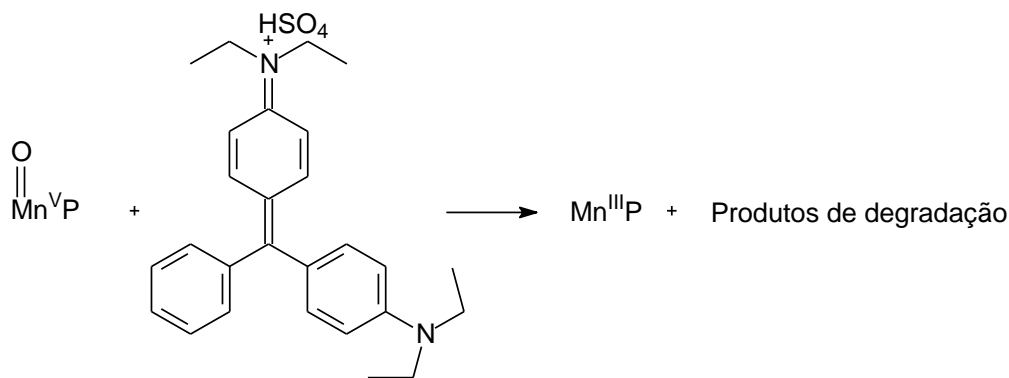
Equação 13

Na clivagem heterolítica (Equação 14), ocorre a formação da espécie catalítica ativa de alta valência ($\text{O}=\text{Mn}^{\text{V}}\text{P}$) pela transferência de dois elétrons. A forma de clivagem depende da natureza do anel porfirínico [38], onde porfirinas que apresentam grupamentos eletroretirantes na posição *meso* do anel apresentam maior acidez de Lewis e consequentemente aumenta a taxa de clivagem heterolítica *versus* a homolítica [199], assim como a utilização de co-catalisadores favorece a clivagem heterolítica [180].



Equação 14

Na segunda etapa do mecanismo, segundo Hager e colaboradores [197] e Brausam e colaboradores [38] a espécie catalítica formada interage com o corante VB rompendo sua estrutura e levando aos produtos de degradação, ao mesmo tempo em que $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P}$ é regenerada para atuar em um novo ciclo (Equação 15).



Equação 15

Para todas as condições utilizadas o catalisador **Mag-S2-MnP2** apresentou melhores resultados que o catalisador **Mag-S2-MnP3**. A menor atividade catalítica pode ser explicada pela presença de átomos volumosos de bromo nas posições β -pirrólicas do anel da **MnP3**, que ocasiona um impedimento estérico, dificultando o acesso do oxidante e do substrato ao sítio catalítico ativo da MP ou ainda a presença dos átomos volumosos pode desestabilizar a estrutura do anel tornando-a mais suscetível a destruição oxidativa na presença de excesso de H_2O_2 durante as reações de oxidação [26,146,151].

Os sólidos **Mag-S2-MnP3** e **Mag-S2-MnP2** foram eficientemente e rapidamente separados do meio de reação usando um campo magnético externo e reutilizados por pelo menos dois ciclos na degradação do corante verde brilhante, sob as mesmas condições do primeiro uso.

Observa-se na Tabela 10; reações 5 e 6, que o sólido **Mag-S2-MnP3** mostrou constante de velocidade de pseudo-primeira ordem superior ao primeiro uso, provavelmente em decorrência do rearranjo da **MnP3** no sólido que favorece o acesso dos reagentes ao centro metálico no primeiro e segundo reuso, quando comparado ao primeiro uso. Por outro lado, o sólido **Mag-S2-MnP2** (Tabela 10; reações 8 e 9) mostra constante de velocidade de pseudo primeira ordem inferior ao primeiro uso, o que sugere que algumas das espécies imobilizadas possam ter sofrido degradação oxidativa, sendo inativadas para a catálise, visto que, por meio de análises por espectroscopia UV-Vis das soluções de reação e dos extratos de lavagem do catalisador para o reuso, não foi observado lixiviação das MP (**MnP2** e **MnP3**) do suporte **Mag-S2**.

Embora o corante VB seja catiônico o que favoreceria que este ficasse aderido na superfície hidroxilada da sílica, os catalisadores (**Mag-S2-MnP3** e **Mag-S2-MnP2**) após 24 h de reação mantiveram a cor original dos sólidos, sendo assim, considera-se que o corante não foi significativamente aderido nos catalisadores. Porém, devido a pequena quantidade de sólido utilizada na catálise não foi possível confirmar esta hipótese por meio do espectro eletrônico do sólido.

4 – Considerações Finais

A magnetita foi preparada e revestida com sílica por meio da adição de sucessivas camadas deste sólido utilizando o processo sol-gel em meio básico, onde se obteve dois sólidos (**Mag-S1** e **Mag-S2**) que diferem entre si na quantidade de sílica. A caracterização dos sólidos por FTIR, MET, MEV, DRX, EDS e XPS confirmou que **Mag** foi revestida por sílica.

Foram preparados seis novos catalisadores a partir da imobilização de MP em magnetita revestida com sílica (**Mag-S1-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S2-FeP2**, **Mag-S2-MnP1** e **Mag-S2-MnP3**). A caracterização dos sólidos por UV-Vis confirmou a presença das MP imobilizadas no suporte. As MP catiônicas (**MnP2**, **FeP2** e **MnP3**) alcançaram aproximadamente 100 % de imobilização, pois estabelecem forte interação entre a superfície hidroxilada da sílica e as cargas positivas das MP catiônicas favorecendo a imobilização, enquanto que a MP neutra (**MnP1**) alcançou apenas 2 % de imobilização, pois não estabelece forte interação com o suporte, sendo facilmente lixiviada durante o processo de lavagem.

As partículas magnéticas revestidas com sílica são interessantes quando utilizadas em catálise heterogênea visto que podem facilitar a separação e recuperação dos catalisadores do meio de reação. Este processo de recuperação do catalisador oferece muitas vantagens sobre o método convencional utilizado para a recuperação de sólidos não magnetizados, onde se fazem necessários exaustivos processos de centrifugação para recuperação do catalisador, levando a perda mássica do material catalítico.

Os sólidos **Mag-S2-MnP1**, **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3**, foram utilizados como catalisadores na oxidação dos substratos cicloocteno, cicloexeno e cicloexano.

Os sólidos **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2**, **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** mostraram rendimentos muito similares para a formação de epóxido quando os substratos cicloocteno e cicloexeno foram utilizados. Porém o sólido **Mag-S2-MnP3** levou a um rendimento bem inferior, o que pode ser atribuído à instabilidade ocasionada pelos átomos de bromo na estrutura da **MnP3**.

Frente ao cicloexano, os catalisadores **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** apresentaram os melhores rendimentos, 9 e 7 % de cicloexanol, respectivamente, enquanto que os sólidos, **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3**, levaram a 3, 2 e 2 % de álcool, respectivamente. O menor rendimento obtido pela **MnP3** novamente pode ser atribuído a instabilidade ocasionada pelos átomos de bromo na estrutura do anel ou ainda a possível desmetalção.

O menor rendimento para **Mag-S-MnP2** em relação à **Mag-S-FeP2** pode ser explicado devido à dificuldade de acesso dos reagentes ao sítio ativo, uma vez que esperava-se que os sólidos contendo **MnP2** imobilizada fossem mais ativos como evidenciado na catálise homogênea, devido à maior estabilidade da espécie catalítica ativa de manganês.

As MP catiônicas imobilizadas em **Mag-S** foram mais seletivas a formação de álcool que as respectivas MP em meio homogêneo quando cicloexano foi utilizado como substrato devido ao efeito estrutural ocasionado pelo suporte, uma vez que quando em sistema homogêneo a cicloexanona pode ser originada da reoxidação do álcool, enquanto que na catálise de fase heterogênea o conjunto complexo-suporte deve ser menos polar, dando preferência à permanência das moléculas de cicloexano. Desta forma, a reoxidação do álcool a cetona é prevenida, aumentando a seletividade a formação de álcool.

Mag-S2-MnP1 não mostrou atividade catalítica mesmo frente ao substrato de mais fácil oxidação o cicloocteno, devido à baixa concentração da **MnP1** imobilizada no suporte, porém em meio homogêneo **MnP1** mostrou melhores resultados que as MP catiônicas, provavelmente em decorrência da maior solubilidade no meio de reação, desta forma mostrando que é um catalisador eficiente, inclusive na oxidação de cicloexano e *n*-heptano que são substratos mais inertes.

A **MnP1** em meio homogêneo mostrou-se eficiente na oxidação do substrato *n*-heptano que é de muito difícil oxidação, com seletividade para a formação de álcool como observado também para o substrato cicloexano, com formação estatística 2-ol ~ 3-ol > 4-ol > 1-ol, e regioseletividade para a formação de álcool nas posições 2 ou 3, as quais são energeticamente mais favoráveis. Embora os rendimentos obtidos sejam baixos, esses resultados mostram-se similares ou superiores a resultados já relatados na literatura com MP de segunda geração. Este resultado confirma que **Mag-S2-MnP1** não levou a formação de álcool com este substrato devido a baixa porcentagem de imobilização da **MnP1** no suporte.

As MP catiônicas imobilizadas em **Mag-S** foram reutilizadas pelo menos cinco sucessivas vezes na oxidação do cicloocteno sem diminuição significativa no rendimento. As MP não foram lixiviadas do suporte durante as reações, confirmando a capacidade de reuso desses catalisadores em reações de epoxidação.

Os sólidos **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** foram ainda investigados como catalisadores na reação de oxidação do corante verde brilhante usando peróxido de hidrogênio como oxidante, mostrando velocidades de reação de até 22,9 vezes maiores que as reações não catalisadas (**Mag-S2**).

Mag-S2-MnP2 e **Mag-S2-MnP3** foram facilmente separados do meio de reação usando um ímã e o fácil processo de recuperação facilitou o reuso, os quais mostraram resultados similares ou superiores ao primeiro uso nos dois reusos efetuados.

IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM SÍLICA

Parte 1: Imobilização de metaloporfirinas em sílica comercial (Sic) e sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (SGHB) e investigação da atividade catalítica dos sólidos na oxidação do cicloocteno

Parte 2: Imobilização de metaloporfirinas em sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel não hidrolítico (SGNH) e investigação da atividade catalítica na oxidação do cicloocteno

1. Introdução Geral deste Capítulo

1.1– Sílica

A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície (Figura 52) [21,44].

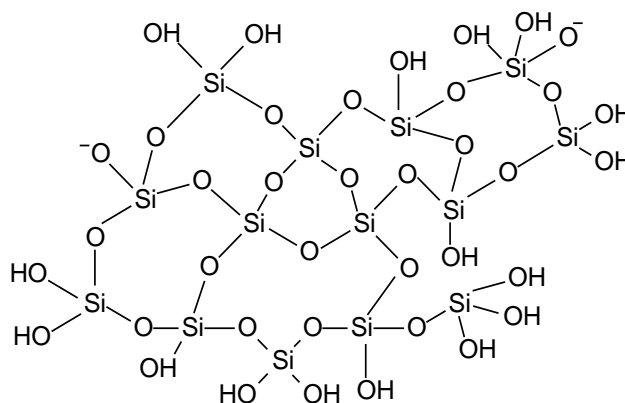


Figura 52: Representação da ligação dos átomos na sílica amorfa [21].

O processo sol-gel tem sido um método bastante promissor para a obtenção de sílica e tem despertado grande interesse, pois pode promover a síntese de óxidos com alta pureza, em condições brandas de reação, tais como, temperatura próxima a ambiente, além de favorecer a imobilização de diferentes catalisadores, inclusive moléculas neutras [200]. Por este motivo, cada vez mais se observa a utilização desta metodologia para a preparação e obtenção deste suporte para a imobilização de catalisadores [36,44,127,201-202].

A preparação de sílica pelo processo sol-gel para a imobilização de sólidos com reconhecida atividade catalítica, a exemplo das metaloporfirinas, tem atraído muita atenção nos últimos anos, uma vez que a imobilização de tais complexos em suportes rígidos e inertes inibe interações moleculares entre as espécies catalíticas em solução, como por exemplo, a dimerização e/ou degradação oxidativa. A minimização das interações entre as moléculas do complexo ocorre por estarem fixadas na superfície do suporte [36,44].

A obtenção de sílica a partir do processo sol-gel oferece como vantagem a possibilidade de interferência no processo de síntese, uma vez que a cinética de hidrólise e policondensação, etapas envolvidas na formação de sílica, são condicionadas por diversos parâmetros, tais como pH da solução, temperatura, solvente utilizado, proporção dos reagentes, o tipo e a concentração do catalisador, temperatura de geleificação, e

secagem, o que permite controlar as propriedades do composto formado, tais como porosidade, área superficial específica e morfologia.

A metodologia de Stober [106] para preparação de sílica pelo processo sol-gel é um exemplo, na qual a utilização de amônia como catalisador para a reação de hidrólise de TEOS, bem como a proporção água/álcool/TEOS/amônia permite controlar ambas, a morfologia e o tamanho das partículas. O tamanho das partículas e a morfologia esférica frequentemente observada para a sílica obtida por esta metodologia é uma função da concentração de água e amônia, o tipo de alcóxido de silício e álcool e a temperatura [44,106,203-204].

O processo sol-gel é uma rota de síntese de materiais onde em um determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. O termo sol é usado para definir dispersões de partículas coloidais em um líquido (diâmetro de 1 a 100 nm), enquanto o termo gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [200].

A sílica pode ser preparada pelo processo sol-gel por meio de duas rotas: a rota convencional ou hidrolítica e a rota não hidrolítica. A rota sol-gel hidrolítica é baseada na hidrólise e condensação de precursores inorgânicos tal como alcóxidos metálicos, na presença de água, levando à formação da rede de sílica. Nesta rota a hidrólise e condensação são muito rápidas e acabam resultando em perda do controle sobre a morfologia do material. Em contrapartida, na rota sol-gel não hidrolítica ocorrem apenas reações de condensação entre haletos e alcóxidos metálicos, em um solvente orgânico e na ausência de água o que leva à obtenção de materiais mais homogêneos [205].

1.2 – Processo sol-gel hidrolítico

O processo sol-gel hidrolítico consiste de dois estágios: hidrólise e policondensação. No mecanismo de formação da rede polimérica apenas a primeira etapa, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação competem com a hidrólise, tornando o mecanismo muito complexo envolvendo muitas reações de hidrólise e condensação ao mesmo tempo [200,204].

Devido à baixa reatividade dos tetraalcóxidos de silício, ácido mineral ou uma base são adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação [204].

A sílica obtida a partir do processo sol-gel hidrolítico pode ser preparada a partir da polimerização de alcóxidos de silício (ex: tetraetilorto-silicato (TEOS), $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$),

onde ocorre a hidrólise seguida da condensação tanto em sistemas catalisados por ácido como por base [200,203-204,206].

1.2.1 – Catálise ácida

A obtenção de sílica pelo processo sol-gel catalisado por adição de ácido (Figura 53) envolve primeiramente a protonação do grupo alcóxido, tornando-o um melhor grupo de saída. Esta protonação facilita o ataque nucleofílico da água ao átomo de silício, formando um intermediário pentacoordenado, o qual retorna à estrutura tetraédrica pela saída de um grupo álcool [200,203-204,206].

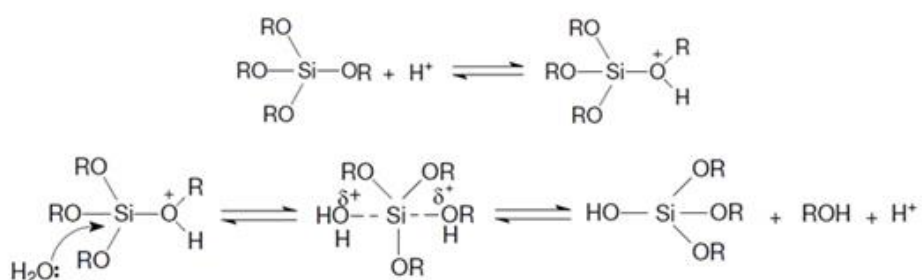


Figura 53: Esquema representativo da etapa de hidrólise em meio ácido na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].

Na etapa de condensação (Figura 54) ocorre primeiramente a protonação do silanol, tornando o silício mais eletrofílico e, portanto mais suscetível ao ataque nucleofílico de um grupo silanol, levando à formação de grupos siloxanos (Si-O-Si) [200,203-204,206].

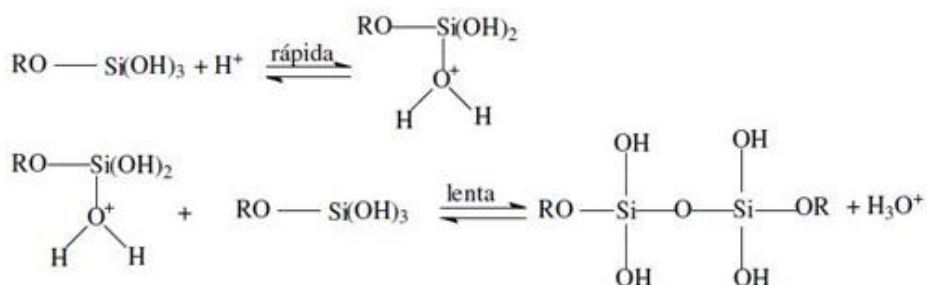


Figura 54: Esquema representativo da etapa de condensação em meio ácido na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].

A ligação de grupos Si-OH adicionais ocorre como uma reação de policondensação levando a formação da rede de sílica (Figura 55). A água e o álcool formados durante a reação permanecem nos poros da rede [204].

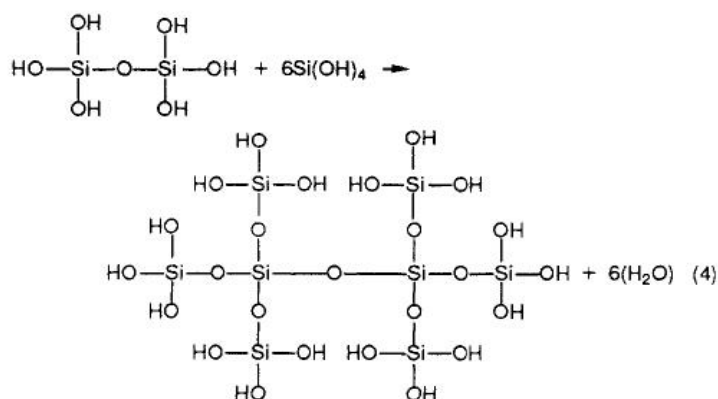


Figura 55: Representação esquemática da rede de sílica em formação no processo sol-gel hidrolítico [204].

Como a concentração de grupos Si-OR é maior nas extremidades dos oligômeros, a condensação catalisada por ácido ocorre preferencialmente nessa região. A catálise ácida juntamente com a taxa baixa de H₂O/TEOS (H₂O/TEOS = 4) leva a formação de cadeias lineares entrelaçadas, e após secagem levam a formação de um xerogel microporoso [203,207-208].

1.2.2 – Catálise básica

O mecanismo de reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel hidrolítico catalisada por base é muito semelhante ao mecanismo de reação catalisado por ácido, ao qual envolve as mesmas etapas: hidrólise e condensação.

Como o íon OH⁻ tem alta nucleofilicidade, é capaz de atacar o átomo de silício diretamente (Figura 56). O ataque nucleofílico é direcionado ao átomo de silício que contém maior carga positiva, formando um intermediário pentacoordenado carregado negativamente, seguida pela saída de um ânion alcóxido [200,203-204,206].

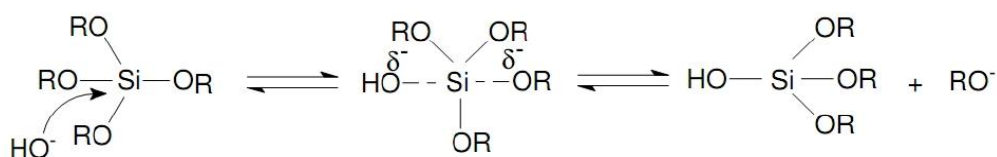


Figura 56: Esquema representativo da etapa de hidrólise em meio básico na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].

O mecanismo mais aceito para a condensação em meio básico (Figura 57) envolve o ataque nucleofílico de um silanol desprotonado a uma espécie neutra de silício,

levando à formação do grupo siloxano (Si-O-Si) [200,203-204,206]. Da mesma forma que em meio ácido, a policondensação continua a ocorrer levando à formação da rede de sílica. A água e o álcool formados na reação permanecem nos poros da rede [204].

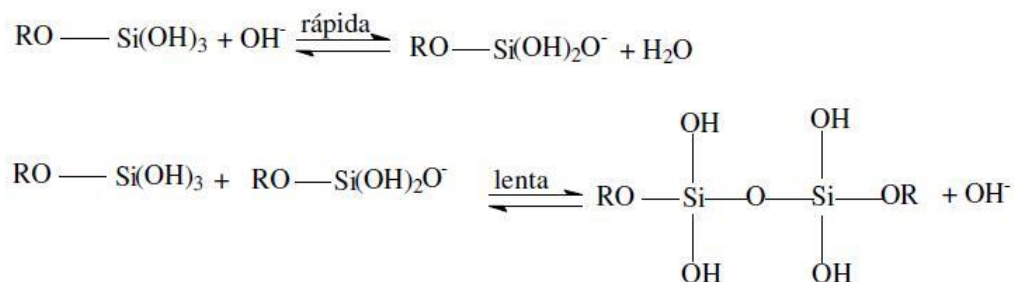


Figura 57: Esquema representativo da etapa de condensação em meio básico na reação de preparação de sílica pelo processo sol-gel [203].

A etapa de condensação catalisada por base ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros, que são mais ácidos, uma vez que a acidez no átomo de silício segue a ordem Si-OR < Si-OH < Si-O-Si e que a concentração de grupos alcóxidos não hidrolisados é sempre maior nas extremidades.

A catálise básica juntamente com a alta relação de H₂O/TEOS (H₂O/TEOS = 50) leva a formação de cadeias ramificadas que após secagem originam um xerogel meso ou macroporoso com partículas esféricas [203,207-208].

Tanto em meio ácido como em meio básico, ocorrem sucessivas reações de hidrólise e policondensação com a mistura de TEOS e água. Quando são formadas suficientes ligações Si-O-Si em uma região, estas ligações reagem cooperativamente como partículas coloidais ou sol (baixa viscosidade) [200].

Na geleificação a viscosidade aumenta severamente e com o tempo as partículas coloidais se ligam formando uma rede tridimensional. Durante o período de envelhecimento, em que a solução permanece em repouso por horas ou dias, a policondensação continua a ocorrer e durante a secagem o líquido (álcool e água) é removido dos poros da rede de sílica [204].

As etapas de hidrólise e de condensação podem acontecer simultaneamente e a adição de outros compostos, a exemplo das metaloporfirinas, durante essas etapas podem promover sua imobilização na rede de sílica formada.

A imobilização de catalisadores em sílica preparada pelo processo sol-gel vem sendo investigada já há algum tempo em nosso grupo de pesquisa, com o objetivo de se estudar a possibilidade de uso de tais sólidos como catalisadores em reações de oxidação de vários substratos orgânicos [34,36].

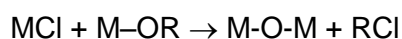
1.3 - Processo sol-gel Não hidrolítico

A rota sol-gel não hidrolítica apresenta vantagens frente à rota sol-gel hidrolítica. Ela pode conduzir à formação de sólidos mais homogêneos, o que favorece o seu uso em reações catalíticas, uma vez que a atividade e a seletividade de um catalisador muitas vezes dependem fortemente do seu grau de homogeneidade. Além disso, pode prover maior reprodutibilidade nas características dos materiais em diferentes sínteses e amplo controle sobre a distribuição do tamanho dos poros por meio das condições de secagem e aquecimento dos sólidos. Finalmente, os sub-produtos gerados na síntese (ésteres e haletos de alquila) podem ser facilmente eliminados do meio da reação [209-210]. Além de todas estas vantagens também pode apresentar as vantagens da metodologia sol-gel na rota hidrolítica, como a simplicidade da síntese, a relativamente baixa temperatura de reação, o baixo custo e a produção de materiais de alta pureza [211-212].

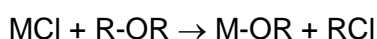
Os cloretos metálicos e semi-metálicos são muito mais reativos, quando comparados aos alcóxidos metálicos necessários a rota hidrolítica, o que dispensa na rota não hidrolítica a necessidade de utilização de catalisadores ácidos e básicos ao processo para aumentar a velocidade das reações de condensação [205].

A rota hidrolítica é baseada em reações de hidrólise e condensação que ocorrem simultaneamente e muito rápido, o que resulta em uma relativa perda de controle sobre a reação, enquanto que a rota não-hidrolítica possibilita a geração do precursor – alcóxido – *in situ*, por alcólise ou eterólise (Equação 16-18), por reação do cloreto com o álcool ou o éter.

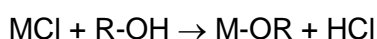
Esta metodologia baseia-se na condensação entre dois grupos funcionais diferentes, na ausência de água, formando assim uma ponte oxo e eliminando uma molécula orgânica pequena (éster, haleto de alquila ou haleto de hidrogênio) [205,213].



Equação 16



Equação 17



Equação 18

No mecanismo da reação de eterólise (Figura 58a) observa-se a coordenação do composto orgânico (oxigênio do éter) ao centro metálico M do cloreto metálico, seguida

da liberação de um haleto de alquila e formação do alcóxido *in situ*. A reação continua a ocorrer pelo mesmo mecanismo de condensação (Figura 58b), onde o grupo alcóxi formado coordena-se ao centro metálico de outra molécula do cloreto metálico, liberando um haleto de alquila e levando assim à formação de uma ligação oxo. A reação de policondensação continua a ocorrer levando a formação da rede de sílica [205,213].

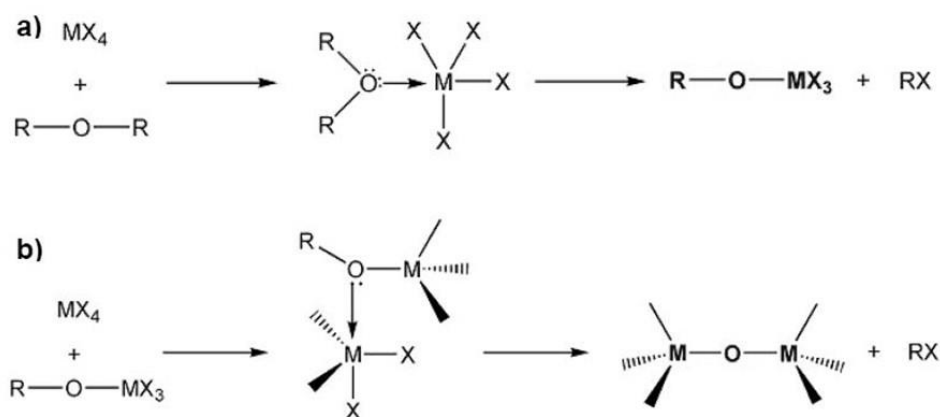


Figura 58: Mecanismos do processo sol-gel não-hidrolítico para a formação de um óxido metálico: a) eterólise de haletos (semi) metálicos (MX_4), formando um alcóxido (semi) metálico ($RO-MX_3$) *in situ* e b) condensação entre um cloreto (semi) metálico e um alcóxido (semi) metálico [213].

A adição de complexos, a exemplo das metaloporfirinas, durante a formação da rede de sílica pelo processo sol-gel não hidrolítico pode promover sua imobilização na rede de sílica formada.

Existem poucos relatos na literatura da aplicação da rota não-hidrolítica para obtenção de sílica e imobilização de MP, que possam atuar como catalisadores em reações de oxidação, o que desperta o interesse no estudo destes catalisadores [75,201].

Metaloporfirinas podem ser imobilizadas na sílica por diversas formas como relatado na literatura, tais como: (a) Covalentemente ligada à rede de sílica, gerando espécies do tipo Si-O-M-O-Si (b) inserida pela rede de sílica em formação ficando assim retida em seu interior e (c) interação eletrostática [31,36,52,74,137,170].

Parte 1: Imobilização de metaloporfirinas em sílica comercial (Sic) e sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (SGHB) e investigação da atividade catalítica dos sólidos na oxidação do cicloocteno

1- Experimental

1.1 - Imobilização das metaloporfirinas [Mn(T4MPyP)]Ac₅ (MnP2), [Mn(Br₈T3MPyP)]Cl₄ (MnP3), [Fe(TBMPP)]Cl (FeP4) e [Mn(T3MPyP)]Cl₅ (MnP5) em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico

Os sólidos **MnP2-SGHB**, **MnP3-SGHB**, **FeP4-SGHB** e **MnP5-SGHB** foram preparados seguindo a metodologia descrita por Stöber [106].

Em um erlenmeyer de 100 mL adicionou-se respectivamente 1,3 mL de TEOS, 930 µL de etanol, 100 µL de solução aquosa de amônia 28 %, $\sim 3,8 \times 10^{-6}$ mol de MP dissolvidas em uma pequena quantidade de metanol e 3,3 mL de H₂O destilada. A mistura formada foi mantida sob agitação magnética a 40 °C por 30 minutos. Após se observar a formação de um precipitado, a suspensão foi deixada até secar a uma temperatura aproximada de 50 °C durante aproximadamente 30 dias.

Os sólidos vítreos obtidos foram triturados em um almofariz com pistilo e lavados exaustivamente com CH₃OH. Os extratos resultantes da lavagem foram aferidos e analisados por espectroscopia UV-Vis para determinação da concentração da MP retirada do suporte durante o processo de lavagem. Por meio das análises quantitativas de UV-Vis destes extratos de lavagem determinou-se a porcentagem de imobilização de MP na sílica.

Os sólidos obtidos (**MnP2-SGHB** – verde, **MnP3-SGHB** – verde, **FeP4-SGHB** – verde e **MnP5-SGHB** - marrom) foram secos em estufa a aproximadamente 70 °C e posteriormente caracterizados por UV-Vis, FTIR, RPE e DRX. O mesmo procedimento foi feito na ausência de MP visando obter-se o sólido de sílica gel puro (**SGHB** – sólido branco) para ser usado como sólido controle nos processos catalíticos (quantidade preparada $\sim 0,350$ g).

1.2 - Imobilização das metaloporfirinas [Mn(T4MPyP)]Ac₅ (MnP2), [Mn(Br₈T3MPyP)]Cl₄ (MnP3), [Fe(TBMPP)]Cl (FeP4) e [Mn(T3MPyP)]Cl₅ (MnP5) em sílica comercial ativada

As MP **MnP2**, **MnP3**, **FeP4** e **MnP5** foram imobilizadas em sílica gel (0,05 – 0,20 mm) (Merck) previamente ativada a vácuo com aquecimento a 150 °C e sob agitação magnética por 3 h.

A um balão de fundo redondo de 2 bocas de 100 mL adicionou-se uma suspensão de sílica gel ativada (~ 0,350 g) em CH₃OH (5 mL), sob agitação magnética. Em seguida, foi adicionado ~ 3,9 x 10⁻⁶ mol de MP solubilizadas em CH₃OH (10 mL). A suspensão foi mantida sob refluxo por 5 h. Ao término da reação a suspensão foi centrifugada e o sólido obtido lavado exaustivamente com CH₃OH. Os extratos de lavagem foram avolumados e analisados por UV-Vis para a determinação indireta da concentração da MP retirada da sílica durante o processo de lavagem. Por meio das análises quantitativas de UV-Vis destes extratos de lavagens determinou-se a porcentagem de imobilização de MP no suporte (*loading*).

Os sólidos obtidos (**MnP2-Sic** – verde, **MnP3-Sic** – vermelho, **FeP4-Sic** – branco e **MnP5-Sic** – marrom avermelhado) foram secos em estufa a aproximadamente 70 °C e posteriormente caracterizados por UV-Vis, FTIR, RPE e DRX.

2 - Resultados e Discussões

As metaloporfirinas (**MnP2**, **MnP3**, **FeP4** e **MnP5**) foram imobilizadas na sílica comercial e na sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico, a fim de comparar a forma de imobilização, uma vez que metaloporfirinas tendem a imobilizar na superfície da sílica comercial, enquanto que na sílica obtida *in situ* além da possibilidade de imobilização na superfície, a metaloporfirina pode fazer parte da estrutura da rede de sílica [34,36].

A preparação de sílica pelo processo sol-gel utilizada nesta etapa do trabalho envolve reações de hidrólise e condensação entre o tetraalcóxissilano (TEOS) e água na presença de etanol como solvente, onde a sílica é produzida numa reação envolvendo catálise básica [200,203-204,206].

As análises dos sobrenadantes resultantes dos processos de imobilização das metaloporfirinas usando a técnica de espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foram utilizadas para calcular a quantidade de metaloporfirina imobilizada no suporte (*loading*), a partir da prévia determinação da absorvidade molar da banda Soret das MP.

A Tabela 11 ilustra os resultados de porcentagem de imobilização dos complexos no suporte bem como a concentração de MP no suporte (*loading*) resultante do processo de imobilização para os sólidos preparados.

Tabela 11: Porcentagem de imobilização de MP na sílica comercial (**Sic**) e na sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico (**SGHB**).

Sólido	Porcentagem de Imobilização (%) ^a	<i>Loading</i> (concentração de MP no suporte) /mol g ⁻¹
MnP2-SGHB	98	1,07 x 10 ⁻⁵
MnP2-Sic	97	1,11 x 10 ⁻⁵
MnP3-SGHB	100	1,10 x 10 ⁻⁵
MnP3-Sic	100	1,14 x 10 ⁻⁵
FeP4-SGHB	69	7,59 x 10 ⁻⁶
FeP4-Sic	0	-
MnP5-SGHB	96	1,05 x 10 ⁻⁵
MnP5-Sic	81	9,23 x 10 ⁻⁶

^aRelativa à quantidade de MP utilizada no processo de imobilização.

As MP catiônicas (**MnP2**, **MnP3** e **MnP5**) foram eficientemente imobilizadas na sílica comercial ativada (**MnP2-Sic**, **MnP3-Sic** e **MnP5-Sic**), com porcentagem de imobilização de 97, 100 e 81 %, respectivamente, com *loading* na ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁶

mol de MP/g de sílica. Resultado semelhante foi obtido na imobilização *in situ* em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (**MnP2-SGHB**, **MnP3-SGHB** e **MnP5-SGHB**), com porcentagem de imobilização de 98, 100 e 96 %, respectivamente, com *loading* na ordem de 10^{-5} mol de MP/g de sílica. A alta porcentagem de imobilização das MP catiônicas na sílica pode ser atribuída à forte interação dos grupos hidroxila da sílica com as cargas positivas das MP [34,52].

A tentativa de imobilização da **FeP4** na sílica comercial falhou provavelmente devido ao caráter neutro deste complexo que não favorece a interação com a superfície da sílica. No entanto, esta mesma ferroporfirina foi imobilizada *in situ* na sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico sugerindo que esta metodologia favorece a imobilização inclusive de compostos neutros, pois a MP é adicionada aos reagentes de preparação da sílica, sendo assim pode ser inserida na rede de sílica em formação por meio de interações físicas fracas [36], mostrando porcentagem de imobilização de 69 %.

A menor porcentagem de imobilização da MP neutra (**FeP4**) na sílica comercial e sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico, quando comparada a porcentagem de imobilização das MP catiônicas (**MnP2**, **MnP3** e **MnP5**), pode ser explicada pela neutralidade da **FeP4**, a qual não estabelece forte interação com a sílica o que facilita a lixiviação durante o processo de lavagem do sólido após sua preparação [137].

2.1 – Caracterização

2.1.1 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A presença das MP nos suportes de sílica foi confirmada pela análise de UV-Vis (Figura 59).

Os espectros eletrônicos das metaloporfirinas **MnP2**, **MnP3** e **MnP5** (Figura 59l-n, respectivamente) apresentam a banda Soret típica de MnP na região de 460 a 474 nm. O espectro da **FeP4** apresenta a banda Soret típica de FeP em 424 nm (Figura 59d).

Os sólidos **FeP4-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP2-SGHB**, **MnP5-Sic**, **MnP5-SGHB**, **MnP3-Sic** e **MnP3-SGHB** quando analisados por UV-Vis (Figura 59e-k), mostraram espectros onde se observa a banda Soret típica de cada MP na região de 420-495 nm sendo que alguns deslocamentos batocrômicos e hipsocrômicos são também observados [27].

Os deslocamentos da banda Soret são freqüentemente observados em sólidos contendo MP e podem ser atribuídos a distorções sofridas pelo anel macrocíclico ao se ajustar a superfície do suporte.

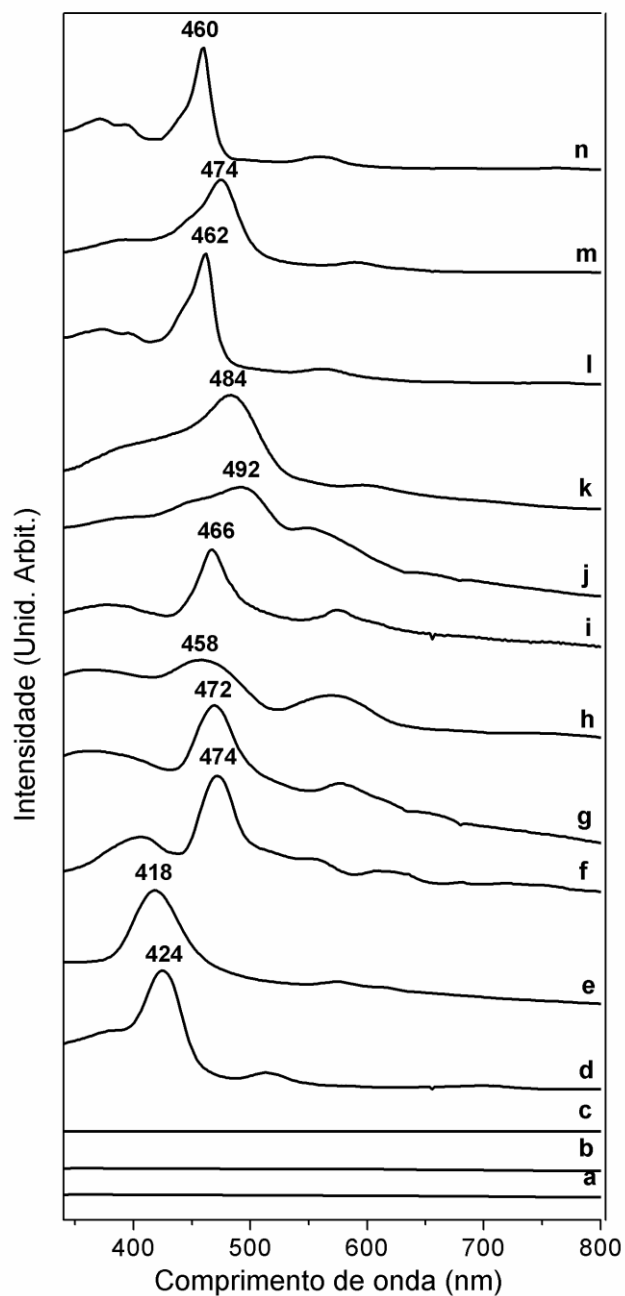


Figura 59: Espectros de UV-Vis registrados dos sólidos obtidos da imobilização das MP em sílica comercial e sílica preparada pelo processo sol-gel (espectros registrados em suspensão de CH_2Cl_2) e das soluções de MP (MnP – solução em CH_3OH e FeP – solução em CH_2Cl_2): (a) Branco **Sic**, (b) Branco **SGHB**, (c) **FeP4-Sic**, (d) **FeP4**, (e) **FeP4-SGHB**, (f) **MnP2-Sic**, (g) **MnP2-SGHB**, (h) **MnP5-Sic**, (i) **MnP5-SGHB**, (j) **MnP3-Sic**, (k) **MnP3-SGHB**, (l) **MnP2**, (m) **MnP3** e (n) **MnP5**.

Os espectros eletrônicos dos sólidos de sílica sem MP (**Sic** - Figura 59a e **SGHB** - Figura 59b) não apresentam nenhuma banda na região onde as MP apresentam bandas de absorção, confirmando que as bandas observadas são provenientes das MP.

No espectro eletrônico do sólido **FeP4-Sic** (Figura 59c) não é possível visualizar a banda da **FeP4** em 424 nm, o que confirma que **FeP4** não imobilizou na sílica comercial ativada.

O espectro do sólido **MnP5-Sic** (Figura 59h) mostra banda correspondente a banda Soret observada no espectro da mesma MP em solução (Figura 59n), indicando que o anel porfirínico não é significativamente afetado pela imobilização na sílica [33,44,138,201].

O espectro do sólido **FeP4-SGHB** (Figura 59e) mostrou deslocamento hipsocrômico da banda Soret em relação a banda registrada no espectro da **FeP4** não suportada (em solução - Figura 59d). Além disso, a posição da banda e o seu aspecto sugerem que o complexo provavelmente sofreu dimerização (Figura 60) no processo de imobilização, quando foi submetido ao meio básico de formação da sílica pelo processo sol-gel. Este comportamento de dimerização é frequentemente observado para algumas porfirinas com estrutura mais simples (poucos substituintes volumosos), em meio básico, preferivelmente na presença de traços de água. O espectro eletrônico deste sólido mostra as bandas Q características do dímero (570 e 615 nm), enquanto que a FeP livre em solução de CH_2Cl_2 mostrou as bandas Q características de monômero (508, 580 e 690 nm) [23,36,79]. No entanto, mesmo tendo ocorrido o processo de dimerização pode-se afirmar que este processo foi parcial visto que, o espectro de RPE do sólido **FeP4-SGHB** (Figura 64e) indica a presença de espécies Fe^{III} porfirina monomérica (a espécie dimérica de FeP é RPE silenciosa, devido ao acoplamento antiferromagnético de íons ferro via pontes μ -oxo da estrutura dimérica) [4,34,79,214-215].

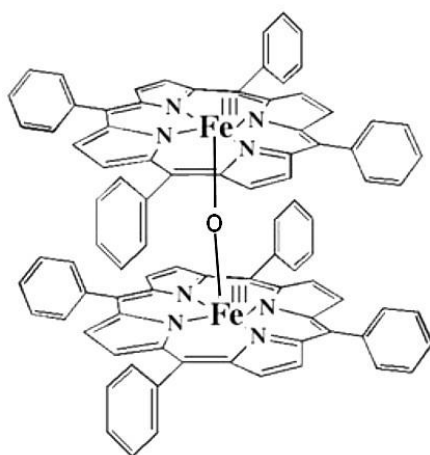


Figura 60: Representação esquemática da estrutura do dímero formado via pontes μ -oxo com a $[\text{Fe}(\text{TPP})]$.

Os espectros dos sólidos **MnP2-Sic**, **MnP2-SGHB** e **MnP5-SGHB** (Figura 59f, g e i) mostraram a banda Soret com deslocamento batocrômico em relação a banda Soret das MP não suportadas (Figura 59l e n).

Os espectros dos sólidos **MnP3-Sic** e **MnP3-SGHB** (Figura 59j-k) mostraram a banda Soret em 492 e 484 nm, respectivamente, característica de Mn (II) porfirinas β -octahalogenada [147]. Estas bandas apresentam deslocamento batocrômico quando comparadas a banda Soret apresentada pela **MnP3** em solução (Figura 59m).

O deslocamento batocrômico observado no espectro eletrônico de **MnP3** em relação a **MnP2** e **MnP5** é atribuído à presença dos átomos de bromo, os quais exercem efeito estérico e eletrônico sobre o anel porfirínico. A presença dos átomos de bromo nas posições β -pirrólicas do anel porfirínico leva à quebra da planaridade do macrociclo [216], em virtude do impedimento estérico [216-217] que desestabiliza os níveis de energia dos orbitais HOMO, mais que dos orbitais LUMO, levando a uma diminuição na diferença de energia entre esses orbitais de fronteira e conseqüentemente a um maior comprimento de onda [146,152,218-221].

2.1.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos a partir da imobilização das MP em sílica (**MnP2-Sic**, **MnP2-SGHB**, **MnP3-Sic**, **MnP3-SGHB**, **FeP4-Sic**, **FeP4-SGHB**, **MnP5-Sic** e **MnP5-SGHB**) são muito similares e mostram perfil característico da matriz de sílica.

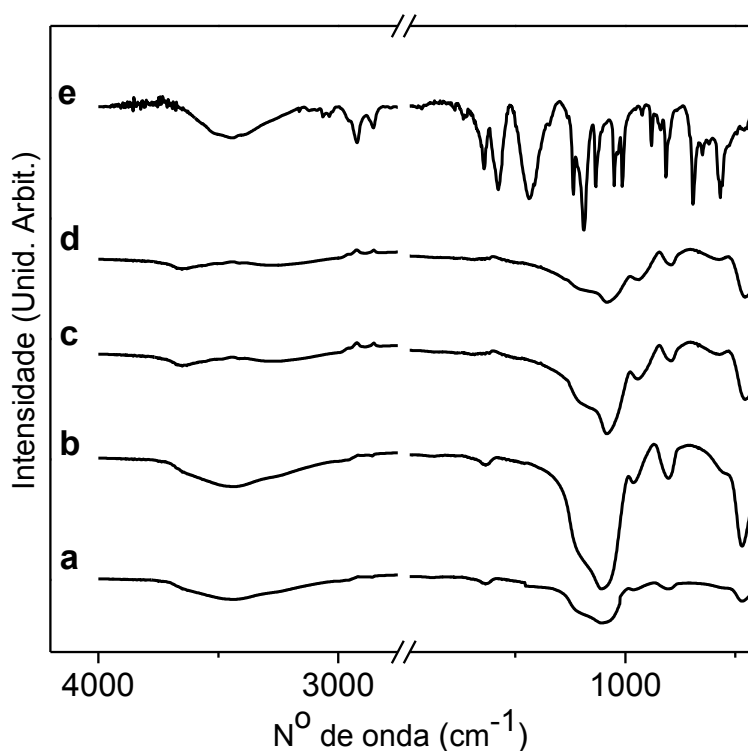


Figura 61: Espectro de FTIR dos sólidos: (a) **Sic**, (b) **SGHB**, (c) **MnP2-Sic**, (d) **MnP2-SGHB** e (e) **MnP2**.

Observa-se uma banda intensa e larga na região de 3500 cm^{-1} , característica das vibrações de deformação axial dos grupos Si-OH, presentes na superfície da sílica. Além desta outras bandas características dos sólidos de sílica também foram observadas: 1100 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do Si-O-Si presentes no interior da sílica, 950 cm^{-1} atribuída à vibração Si-OH e 790 cm^{-1} , associada à deformação do grupo Si-O [128-129].

Os espectros dos sólidos **MnP2-Sic** e **MnP2-SGHB** (Figura 61c e d) mostram perfis muito similares ao espectro da sílica sem a presença das MP (**Sic** e **SGHB** - Figura 61a-b). Devido à grande intensidade das bandas do suporte sílica e da baixa concentração de MP na sílica ($\sim 10^{-5}$ mol de MP/g de sílica), as bandas características das MP (Figura 61e) não são observadas [34,127].

2.1.3 - Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (pó) dos sólidos (**MnP2-Sic** e **MnP2-SGHB**) obtidos no processo de imobilização (Figura 62c-d), assim como o difratograma da sílica pura (**Sic** e **SGHB** - Figura 62a-b) mostram um halo característico de material amorfo na região de 20° a 30° (2θ). Este halo é resultado da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas estruturais (silicatos) que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino [222-223]. Os difratogramas dos demais sólidos **MP-Sic** e **MP-SGHB** foram semelhantes àqueles apresentados na Figura 62c-d.

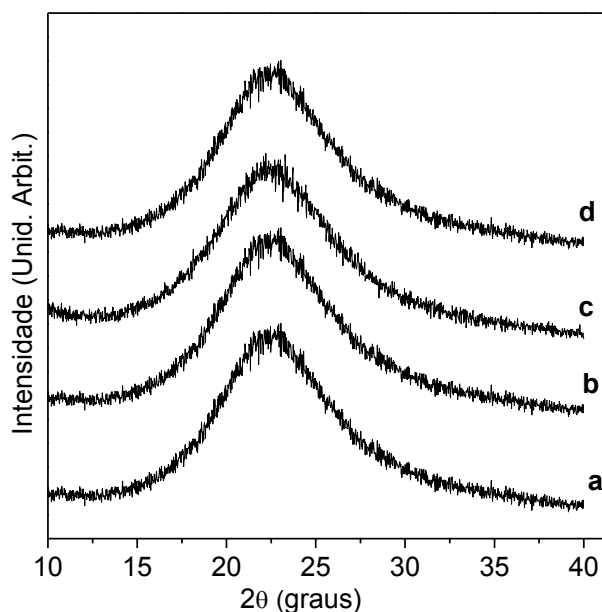


Figura 62: Difrátograma de raios X pó dos sólidos: (a) **Sic**, (b) **SGHB**, (c) **MnP2-Sic** e (d) **MnP2-SGHB**.

2.1.4 – Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Os espectros de RPE dos sólidos obtidos a partir da imobilização das Mn(III)P em sílica (**MnP2-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP5-SGHB**, **MnP5-Sic**), bem como das respectivas Mn(III)P não suportadas (**MnP2** e **MnP5**) são muito similares e mostram ausência de sinais de RPE, sugerindo que tanto na porfirina sem imobilizar (Figura 63a - **MnP2**) quanto no sólido resultante da imobilização da Mn(III)P (Figura 63b - sólido **MnP2-SGHB**), somente íons de Mn(III) estão presentes, visto estes serem RPE silenciosos nas condições em que as medidas de RPE foram feitas [224-226].

O íon Mn(III) é paramagnético, o qual possui 4 elétrons d desemparelhados ($S=2$) e tipicamente exibe pronunciada distorção Jahn-Teller, que resulta em substancial acoplamento spin-órbita [227], em decorrência disso e dos processos rápidos de relaxação de spin do Mn(III) [225,228], complexos mononucleares de Mn(III) não apresentam sinais nas análises de RPE convencional realizada na banda X (campo de microondas (H_1) perpendicular ao campo magnético estático (H_0)), mesmo a 77 K [227], embora possam mostrar transição de spin quando as medidas são realizadas no modo paralelo ($H_1 \parallel H_0$) [227,229].

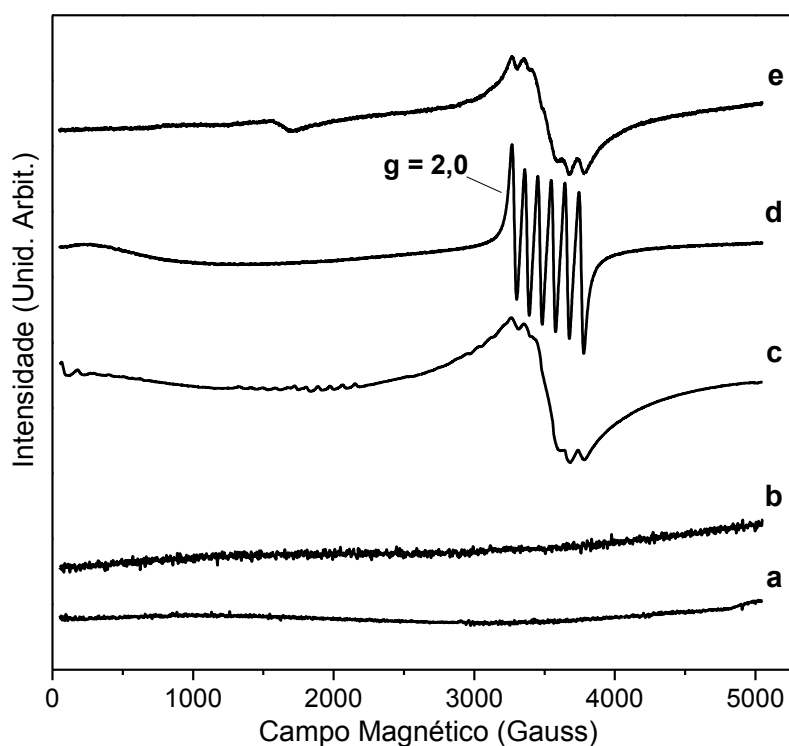


Figura 63: Espectro de RPE dos sólidos obtidos da imobilização das MnP em sílica registrados a temperatura ambiente: (a) **MnP2**, (b) **MnP2-SGHB**, (c) **MnP3**, (d) **MnP3-SGHB** e (e) **MnP3-Sic**.

Os espectros de RPE dos sólidos **MnP3-SGHB** e **MnP3-Sic** (Figura 63d-e), bem como da respectiva MP (**MnP3** - Figura 63c), mostram sinais de RPE característicos de íons de Mn^{II} ($3d^5$) em $g \sim 2$ [226,230].

Os sinais de RPE do sólido **MnP3-SGHB** (Figura 63d) são mais definidos quando comparados aos sinais dos sólidos **MnP3** e **MnP3-Sic** (Figura 63c e 63e) o que sugere que **MnP3** está parcialmente desmetalada no sólido **MnP3-SGHB** e este sinal pode ser correspondente ao $Mn(II)$ residual da desmetalização que permanece no sólido.

O íon Mn^{II} possui 5 elétrons d ($S=5/2$) e em um ambiente de simetria D_{4h} é paramagnético, devendo ser, portanto, RPE ativo. Além disso, quando porfirinas são metaladas com metais que possuem spin nuclear diferente de zero ($I > 0$) como por exemplo o Mn ($I=5/2$) pode-se obter informações sobre a interação hiperfina (interações dos momentos magnéticos dos elétrons desemparelhados com o do núcleo do elemento). No caso de íons de $Mn(II)$ é esperado um espectro com 6 linhas ($2nI+1 = 6$ linhas onde n =número de átomos com spin nuclear) [226-227,231-234].

É bem relatado na literatura que as manganês porfirinas em geral estabilizam o metal no estado de oxidação III [53,86,166,168,235-236], e quando caracterizadas por RPE mostram ausência de sinais [149,225,228]. Tal estabilidade é decorrente do raio iônico adequado do cátion $Mn(III)$, de 60 pm, o qual se encaixa perfeitamente na cavidade do anel porfirínico (~70 pm) se comparado ao cátion $Mn(II)$ que apresenta raio iônico de 83 pm. Porém algumas porfirinas já foram metaladas com $Mn(II)$, tais como $[Mn(Br_8T3PyPP)]$ [149], $[Mn(Cl_8PFTDCP)]$ [152], $[Mn((NO_2)_7TDCPP)]$ [237], $[Mn(Cl_8PFPTDCPP)]$ [225], $[Mn(Br_8T2MPyPP)]$ e $[Mn(Br_8T4MPyPP)]$ [26].

Possivelmente, o íon manganês permanece no estado de oxidação (II) no complexo **MnP3**, diferentemente dos complexos **MnP2** e **MnP5** devido a presença de bromo nas posições β -pirrólicas da porfirina **MnP3**, que possuem efeito indutivo retirador de elétrons em conjugação direta com o sistema π da porfirina, dessa forma diminui a densidade eletrônica no metal central e no sistema π conjugado da porfirina, estabilizando melhor o complexo com $Mn(II)$, o que implica em um elevado potencial de redução Mn^{III}/Mn^{II} [147].

De fato, Friedermann [225], Doro [152], Silva [147,149] e Ozette [237] também observaram a estabilização de manganês no estado de oxidação (II) com porfirinas de terceira geração, que apresentam grupamentos volumosos ou eletronegativos (a exemplo de Cl^- , Br^- e NO_2^-) nas posições β -pirrólicas. Os autores também atribuíram a estabilização do metal no estado de oxidação (II) a presença destes átomos eletroretirantes nas posições β -pirrólicas do anel porfirínico.

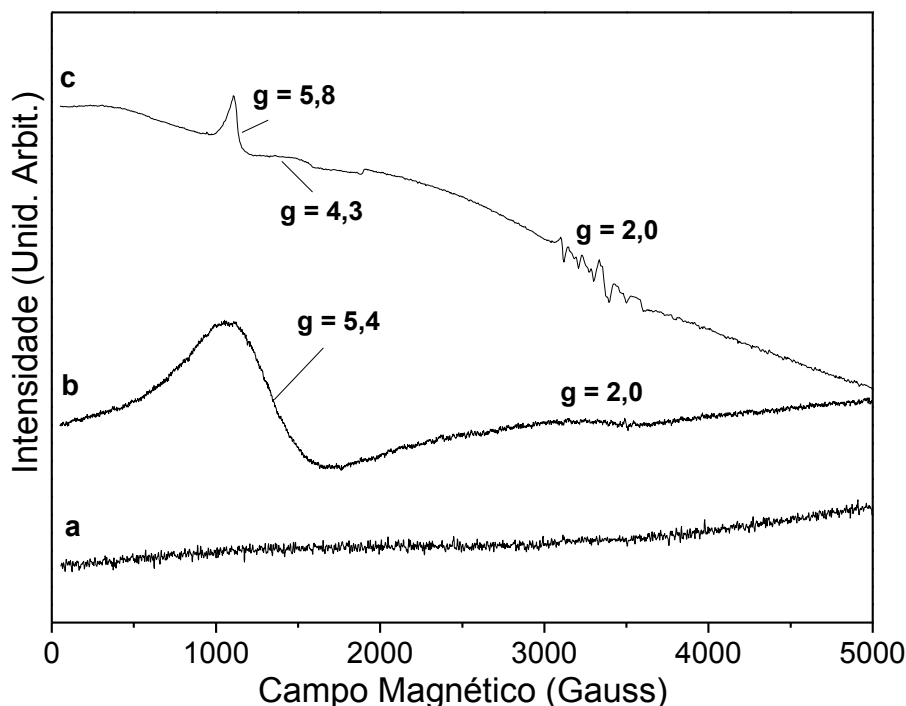


Figura 64: Espectro de RPE dos sólidos obtidos da imobilização da **FeP4** em sílica registrados a temperatura ambiente: (a) **FeP4-Sic**, (b) **FeP4** e (c) **FeP4-SGHB**.

O sólido **FeP4-Sic** (Figura 64a) mostrou ausência de sinal no espectro de RPE o que corrobora a análise de UV-Vis e ao *loading*, já que a **FeP4** não foi imobilizada na sílica comercial.

Na análise de RPE da **FeP4** não suportada (Figura 64b) observa-se a presença dos sinais característicos de Fe^{III} spin alto, $S=5/2$ em simetria axial ($g = 5,4$ e $g = 2,0$) [226,238-239]. Após imobilização na sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico, o espectro de RPE do sólido **FeP4-SGHB** (Figura 64c) mostra um pequeno sinal em $g = 4,3$, típico de Fe^{III} spin alto em simetria rômica, além dos sinais em $g = 5,8$ e $g = 2,0$ [238,240-241]. Este comportamento sugere que após imobilização a **FeP4** sofreu uma pequena distorção rômica devido sua interação com o suporte. A presença do típico sinal de RPE de Fe^{III} na sílica confirma que durante o processo de imobilização não ocorreu desmetalização da **FeP4** [242].

2.2 - Reações catalíticas de oxidação utilizando os sólidos MP-SGHB e MP-Sic

A atividade catalítica dos sólidos **MnP2-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP3-SGHB**, **MnP3-Sic**, **FeP4-SGHB**, **FeP4-Sic**, **MnP5-SGHB** e **MnP5-Sic** foi investigada na oxidação do substrato cicloocteno (Tabela 12).

Tabela 12: Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos^a.

Catalisador	Reação	Epóxido (%) ^b	
		1 h	24 h
[Mn(T4MPyP)]Cl ₅ (MnP2)*	1	72 ± 1,47	-
MnP2-SGHB	2	22 ± 1,51	64 ± 1,43
MnP2-Sic	3	74 ± 0,014	76 ± 2,02
[Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3)*	4	30 ± 0,57	-
MnP3-SGHB	5	39 ± 0,84	60 ± 3,08
MnP3-Sic	6	27 ± 0,53	53 ± 0,68
[Fe(TBMPP)]Cl (FeP4)	7	63 ± 0,071	-
FeP4-SGHB	8	20 ± 0,22	40 ± 3,11
FeP4-Sic	9	15 ± 0,24	16 ± 0,55
[Mn(T3MPyP)]Cl ₅ (MnP5)*	10	57 ± 1,24	-
MnP5-SGHB	11	65 ± 2,76	75 ± 3,01
MnP5-Sic	12	68 ± 0,11	71 ± 3,73
SGHB	13	15 ± 0,65	-
Sic	14	17 ± 1,02	-
Somente PhIO	15	14 ± 0,34	-

^aCondições de reação – relação molar catalisador:oxidante:cicloocteno (1:50:5000); usando uma mistura de solvente acetonitrila:diclorometano 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (25 °C), sob argônio. ^bRendimento calculado em relação a quantidade molar inicial de PhIO. *As MP (**MnP2**, **MnP3** e **MnP5**) solubilizam parcialmente na mistura de solvente utilizada.

Apesar de já relatada na literatura a atividade catalítica de **MnP2** imobilizada em sílica na oxidação de cicloocteno [53,170], neste trabalho **MnP2** foi imobilizada em sílica nas mesmas condições experimentais que **MnP3** e **MnP5** a fim de se comparar a atividade catalítica de oxidação dos sólidos aqui preparados e um caso conhecido.

Os sólidos **MnP2-SGHB** e **FeP4-SGHB** (Tabela 12, reações 2 e 8) mostraram baixo rendimento de epóxido em 1 h de reação. Estes resultados foram também inferiores aos obtidos para as respectivas MP (**MnP2** e **FeP4** - Tabela 12, reações 1 e 7) em reações em meio “homogêneo”.

Os rendimentos catalíticos inferiores apresentados pelas MP quando imobilizadas em sílica podem ser parcialmente explicados pela dificuldade de acesso dos reagentes

ao sítio metálico. Esta dificuldade pode estar ocorrendo em virtude das MP não estarem imobilizadas na superfície da sílica e sim inseridas na rede de sílica formada pelo processo sol-gel [165].

Para investigar esta hipótese foram feitas reações em maior tempo de reação, visto que, se em uma hora de reação os reagentes não tem tempo suficiente de interagir com os centros metálicos, com o aumento do tempo esta interação pode ser facilitada [34,44,201].

Após 24 h de reação se observa que os catalisadores resultantes da imobilização *in situ* das MP em sílica obtida pelo processo sol-gel mostraram acréscimos de rendimentos que em alguns casos atingem mais de 50 %, se comparado ao rendimento obtido em 1 h de reação (**MnP2-SGHB**, reação 2; **MnP3-SGHB**, reação 5 e **FeP4-SGHB**, reação 8) [34,44,201].

O mesmo aumento expressivo de rendimento de epóxido não foi observado para o sólido **MnP5-SGHB** (Tabela 12 - reação 11), sugerindo que com esta metaloporfirina possivelmente houve diferenças no modo de imobilização mesmo utilizando metodologia semelhante a usada para as outras três MP. Esta hipótese pode ser confirmada ao se analisarem comparativamente os resultados catalíticos das MP imobilizadas *in situ* em sílica preparada pelo processo sol-gel (onde se espera uma imobilização do complexo mais interna no sólido) (Figura 65a) e MP imobilizadas em sílica comercial (onde se espera uma imobilização mais superficial do complexo no sólido) (Figura 65b).

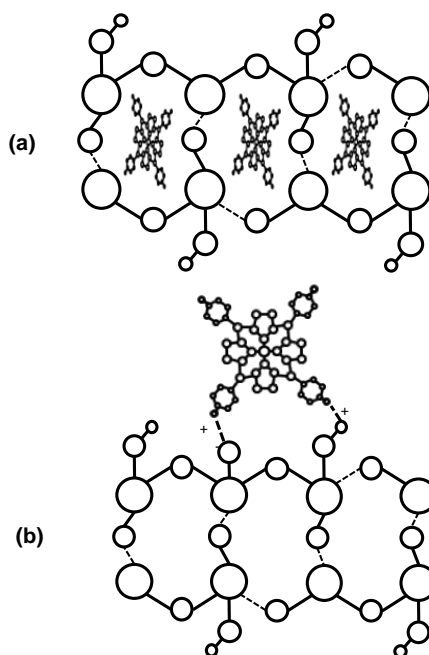


Figura 65: Representação esquemática da forma de imobilização das metaloporfirinas na sílica: (a) MP inserida na rede de sílica obtida pelo processo sol-gel e (b) MP imobilizada na superfície da sílica.

Quando as MP foram imobilizadas em sílica comercial (sólidos **MP-Sic**) os sólidos resultantes da imobilização em geral apresentaram resultados de rendimento de epoxidação semelhantes tanto em 1 h quanto em 24 h (com exceção do sólido **MnP3-Sic**), sugerindo que, estando a MP imobilizada na superfície da sílica, efeitos de bloqueio e pouco acesso dos reagentes ao centro metálico são minimizados, e em 1 h de reação o sólido já mostra toda a sua capacidade catalítica (Tabela 12 - reações 3, 9, 12). Sendo assim, provavelmente a **MnP5** também está imobilizada na superfície da sílica no sólido **MnP5-SGHB**, justificando seu rendimento semelhante tanto em 1 h quanto em 24 h (Tabela 12 - reação 11).

No entanto, o resultado da atividade catalítica do sólido **MnP3-Sic** parece contraditório a luz desta racionalização de resultados. O aumento no rendimento após 24 h de reação pode ser parcialmente atribuído a estrutura distorcida da **MnP3** proveniente da presença de átomos de bromo ligados as posições β -pirrólicas do anel [24-25], que dificultam a aproximação dos reagentes ao sítio metálico, mesmo estando esta MP imobilizada na superfície. Sendo assim o aumento no tempo de reação favorece o acesso dos reagentes ao sítio ativo.

No sólido **MnP3-SGHB** (Tabela 12 – reação 5) provavelmente a **MnP3** foi imobilizada na superfície da sílica, pois embora o aumento no rendimento após 24 h seja de 20 %, dificilmente a estrutura distorcida da **MnP3** seria inserida na rede de sílica como a **MnP2**.

Os sólidos **MnP3-SGHB** e **MnP5-SGHB** (Tabela 12; reações 5 e 11) mostraram atividade catalítica superior às **MnP3** e **MnP5** em catálise homogênea (Tabela 12; reações 4 e 10). O melhor resultado na catálise heterogênea é decorrente do processo de imobilização da **MP** em um suporte rígido que evita problemas encontrados na catálise homogênea, como por exemplo, degradação oxidativa do catalisador e dimerização que levam a desativação do catalisador minimizando o rendimento [24,36].

A atividade catalítica das MP em meio homogêneo não foi investigada no tempo de 24 h, uma vez que estudos realizados em nosso grupo de pesquisa e em outros grupos, relatados na literatura mostraram que em catálise homogênea não há alteração significativa nos resultados com o aumento do tempo de reação, quando se esta trabalhando em um tempo otimizado de reação catalítica para as condições homogêneas [34,36,44,201].

Em reações de oxidação em meio “homogêneo” (catálise homogênea) as MP (**MnP2**, **FeP4** e **MnP5** – Tabela 12; reações 1, 7 e 10) mostraram atividade catalítica semelhantes, uma vez que são MP de primeira geração, com estruturas similares, enquanto **MnP3** (Tabela 12; reação 4) mostrou rendimento inferior. A menor atividade catalítica da **MnP3** novamente pode ser explicada pela presença dos átomos volumosos

de bromo nas posições β -pirrólicas da MP de terceira geração (**MnP3**) que desestabiliza a estrutura do anel e faz com que esta seja mais suscetível a destruição oxidativa na presença de excesso de PhIO durante as reações de oxidação, a possível desmetalização ou ainda a grande estabilidade da $Mn^{II}P$ que dificulta a formação da espécie ativa [26,146,151].

Os sólidos obtidos a partir da porfirina de terceira geração **MnP3** (**MnP3-SGHB** e **MnP3-Sic**) após 24 h de reação mostraram resultado catalítico muito próximo as MP de primeira geração, mostrando que quando imobilizadas as MP tornam-se mais resistentes às condições de reação.

O sólido **FeP4-SGHB** mostrou menor resultado que as MnP como já esperado, o qual pode ser atribuído a dois fatores: a) a menor estabilização da espécie ativa de ferro em relação à de manganês, bem como b) a formação de espécies diméricas μ -oxo (Figura 60), como mostra o espectro eletrônico deste sólido (Figura 59e), visto que já foi relatado na literatura que espécies diméricas apresentam atividade catalítica reduzida ou nula quando comparado a espécies monoméricas [39,199].

O sólido **FeP4-Sic** (Tabela 12; reação 9) mostrou rendimento de epóxido equivalente à reação controle, confirmando que realmente a metaloporfirina **FeP4** não foi imobilizada na sílica comercial.

O sólido **MnP2-SGHB** (Tabela 12; reação 2) mostrou rendimento de epóxido inferior aos sólidos **Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2** (Tabela 6; reações 2 e 3, Capítulo 1) e **MnP2-Sic** (Tabela 12; reação 3) provavelmente devido à diferente forma de imobilização da MP na sílica. No sólido **MnP2-SGHB** a **MnP2** foi inserida na rede de sílica o que desfavorece a catálise em 1 h de reação, porém ao aumentar o tempo de contato entre as espécies os resultados passam a ser similares aos sólidos onde a **MnP2** foi imobilizada na superfície da sílica (**Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2** e **MnP2-Sic**).

As reações controle, realizadas na ausência de MP (Tabela 12, reações 13-15) mostraram rendimentos na faixa de 14–17% de epóxido, mostrando que nos catalisadores obtidos as espécies responsáveis pela atividade catalítica são as MP.

Considerando-se todos os catalisadores preparados e testados nesta etapa do trabalho (Tabela 12) pode-se observar que os catalisadores **MnP2-Sic**, **MnP5-SGHB** e **MnP5-Sic** (Tabela 12; reações 3, 11 e 12) mostraram os melhores rendimentos de epóxido tanto em 1 h quanto em 24 h de reação. O melhor desempenho catalítico em 1 h de reação pode ser atribuído à imobilização das MP catiônicas na superfície hidroxilada da sílica que favorece o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo e o aumento do tempo para 24 h não alterou muito os resultados.

Os melhores rendimentos de **MnP2-Sic**, **MnP5-SGHB** e **MnP5-Sic** também podem ser atribuídos à estrutura de primeira geração do anel porfirínico. Embora no

sólido **MnP2-SGHB** a **MnP2** tenha estrutura quase idêntica a **MnP5**, por alguma razão **MnP2** foi inserida na rede de sílica em formação ao invés de imobilizar na superfície, tornando o sítio ativo menos acessível, o que explica os menores rendimentos.

Ucoski e colaboradores [36] investigaram a atividade catalítica de **FeP1** imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel básico na oxidação de cicloocteno e obtiveram 34 % de epóxido em 1 h de reação, rendimento superior ao obtido para **FeP4** neste trabalho de apenas 20 % de epóxido, o que sugere que a **FeP4** foi inserida na rede de sílica, sendo necessário um maior tempo de contato entre as espécies para obter 40 % de epóxido. Porém em meio homogêneo a **FeP4** (63 %) mostrou rendimento similar de epóxido a **FeP1** (53 %) [36].

Battioni e colaboradores [170] imobilizaram a **MnP2** em sílica comercial e obtiveram 95 % de epóxido na oxidação de cicloocteno em 2 h de reação na proporção em quantidade de matéria de 1:20:800 (MP:PhIO:substrato) e utilizando CH₂Cl₂:CH₃CN (2:1). Os rendimentos obtidos pelos sólidos **MnP2-Sic**, **MnP5-Sic** e **MnP5-SGHB** foram inferiores, 74, 68, 65 %, respectivamente, no tempo de reação de apenas 1 h, os quais após 24 h de reação não levaram a aumento significativo no rendimento. Estes rendimentos foram também inferiores ao obtido por Cooke e colaboradores [53] para **MnP2** imobilizada em sílica comercial (95 % de ciclooctenóxido), em 24 h de reação.

No entanto, o rendimento obtido pelos sólidos **MnP2-Sic**, **MnP5-Sic** e **MnP5-SGHB** foram similares aos rendimentos obtidos por Vinhado e colaboradores [138], de 77, 53 e 63 % de epóxido para **MnP2** imobilizada em sílica modificada, como discutido no Capítulo 1. Em meio “homogêneo” os autores obtiveram 44 % de epóxido, usando dicloroetano como solvente, na proporção em quantidade de matéria 1:100:10000, em 24 h de reação, inferior ao obtido por **MnP2** e **MnP5** neste trabalho, que foi de 72 e 57 % em apenas 1 h de reação. O menor rendimento obtido pelos autores pode ser consequência do excesso de oxidante utilizado que favorece a destruição oxidativa do catalisador.

Estes resultados confirmam o que tem sido mostrado na literatura que a eficiência e seletividade de um catalisador em reações catalíticas de oxidação são controladas por diversos fatores, tais como, tempo, solvente, temperatura, atmosfera inerte, proporções molares dos reagentes e porcentagem de imobilização do complexo no suporte [36,243].

Papacídero e colaboradores [44] mostraram a influência do tempo no desempenho catalítico da [Fe(TPP)]Cl imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico. Em apenas 1 h hora de reação o rendimento para um dos sólidos obtidos foi de 9 % de epóxido e após 24 h de reação chega a 57 %. Estes dados corroboram aos resultados obtidos para os catalisadores (**MnP2-SGHB** e **FeP4-SGHB**)

os quais exibem atividade catalítica em apenas 1 h de reação, porém o tempo de 24 h favorece a catálise.

Doro e colaboradores [152], imobilizaram a MP [$\text{Mn}(\text{Cl}_8\text{PFTDCPP})$] em sílica modificada com aminopropiltrietoxisilano e obtiveram 67 % de epóxido, superior ao rendimento obtido para os sólidos **MnP3-SGHB** e **MnP3-Sic** (Tabela 12; reações 5-6). O melhor resultado provavelmente é decorrente da presença de flúor e cloro na posição *meso* que removem a densidade eletrônica do anel estabilizando melhor a espécie ativa que **MnP3** com o grupamento metil-piridínio [24].

Os catalisadores **MnP2-SGHB**, **MnP3-SGHB**, **FeP4-SGHB**, **MnP5-SGHB** (Figura 66), **MnP2-Sic**, **MnP3-Sic** e **MnP5-Sic** (Figura 67) mostraram capacidade de reciclagem por três sucessivas vezes na reação de oxidação do cicloocteno, no tempo de 1 h de reação, sem diminuição significativa no rendimento. Somente o tempo de 1 h foi investigado, visto que somente a capacidade de reuso foi investigada e não as condições otimizadas.

Espectros eletrônicos dos sobrenadantes de todas as reações de catálise de fase heterogênea, bem como da solução de lavagem dos sólidos foram registrados mostrando que a porcentagem de MP lixiviada do suporte não é significativa o que justifica a boa capacidade de reuso dos sólidos investigados.

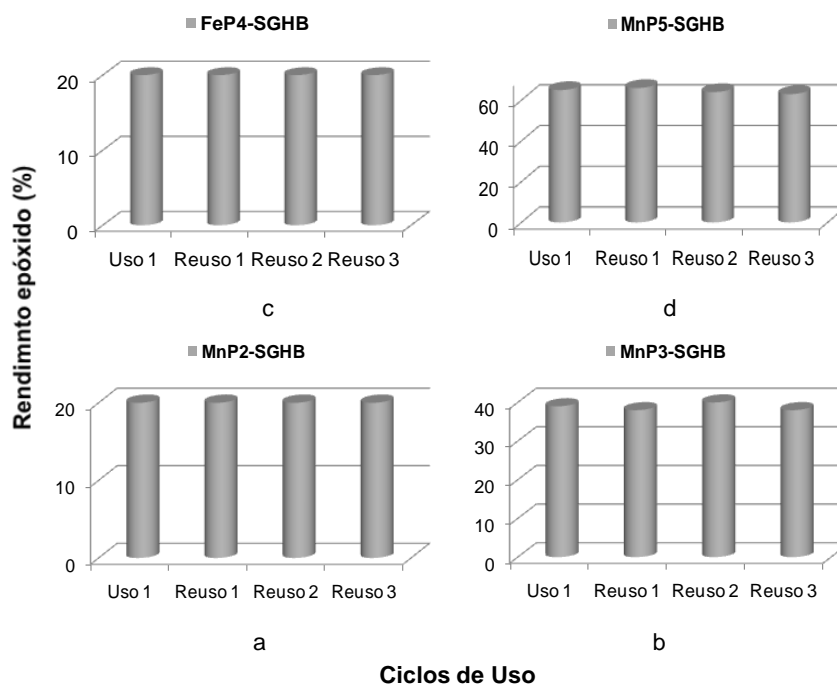


Figura 66: Resultados catalíticos dos ciclos de uso dos catalisadores (**MP-SGHB**) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) **MnP2-SGHB**, (b) **MnP3-SGHB**, (c) **FeP4-SGHB** e (d) **MnP5-SGHB**.

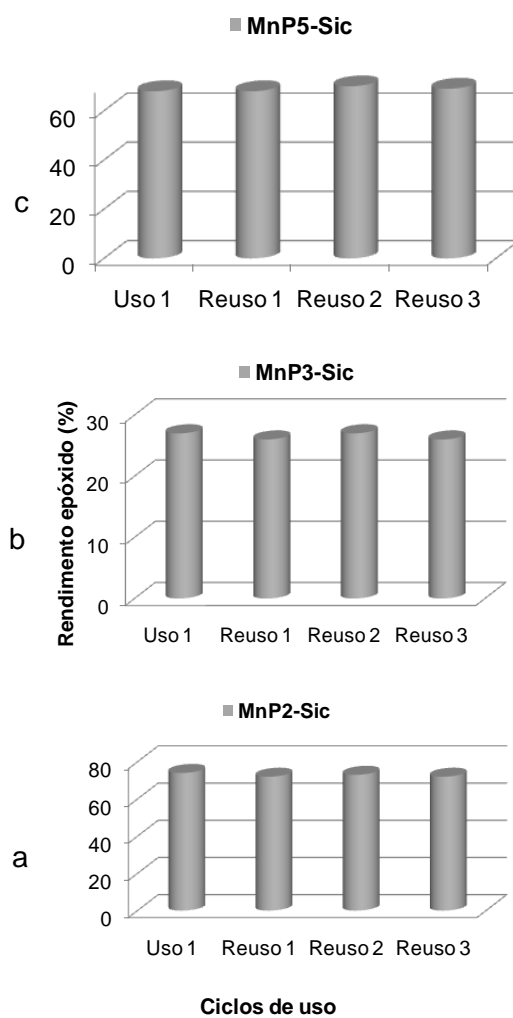


Figura 67: Resultados catalíticos dos ciclos de uso dos catalisadores (**MP-Sic**) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) **MnP2-Sic**, (b) **MnP3-Sic** e (c) **MnP5-Sic**.

3 – Considerações Finais

Foram preparados oito diferentes sólidos a partir da imobilização de diferentes MP na sílica comercial ativada e/ou em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico (**MnP3-Sic**, **MnP2-Sic**, **MnP5-Sic**, **FeP4-Sic**, **MnP3-SGHB**, **MnP2-SGHB**, **MnP5-SGHB** e **FeP4-SGHB**).

A caracterização dos sólidos por UV-Vis e RPE confirmou que as MP foram imobilizadas no suporte, com exceção da **FeP4** que não foi imobilizada na sílica comercial.

As MP catiônicas (**MnP2**, **MnP3** e **MnP5**) foram eficientemente imobilizadas na sílica comercial e sílica obtida pelo processo sol-gel em meio básico, possivelmente por meio de interações eletrostáticas entre a superfície hidroxilada da sílica e as cargas positivas das MP, ou ainda pela inserção dos complexos na rede de sílica obtida pelo processo sol-gel.

A MP neutra (**FeP4**) não foi imobilizada na sílica comercial devido ao caráter neutro deste complexo que não favorece a interação com a superfície hidroxilada da sílica, o que provavelmente leva a lixiviação do complexo fracamente aderido ao suporte, durante o processo de lavagem do sólido. No entanto esta mesma MP foi imobilizada *in situ* na sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico, uma vez que as MP são adicionadas aos reagentes de preparação da sílica, sendo inseridas na rede de sílica em formação.

A investigação da atividade catalítica dos sólidos (**FeP4-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP2-SGHB**, **MnP5-Sic**, **MnP5-SGHB**, **MnP3-Sic** e **MnP3-SGHB**) na reação na oxidação do cicloocteno ao epóxido usando iodosilbenzeno como oxidante em 1 e 24 h de reação mostrou que em geral, quanto maior a acessibilidade do sítio metálico aos reagentes da reação, melhor o rendimento de epóxido em apenas 1 h de reação, sendo que neste caso o aumento no tempo de reação não altera significativamente o rendimento. Este caso foi observado predominantemente nas MP imobilizadas em sílica comercial.

Por outro lado, um centro metálico menos exposto dificulta o acesso dos reagentes (PhIO e substrato) sendo necessário um maior tempo de contato entre as espécies para favorecer a catálise. Neste caso o maior tempo de reação favorece o rendimento de epóxido. Este caso foi observado predominantemente nas MP imobilizadas *in situ* em sílica preparada pelo processo sol-gel.

Estes resultados mostram que o estudo catalítico pode dar indícios da forma de imobilização dos catalisadores em um mesmo suporte obtido por diferentes formas.

Os resultados catalíticos sugerem que a estrutura da **MnP3** dificulta por si só o acesso dos reagentes ao centro metálico e mesmo imobilizada nos diferentes sólidos de

sílica (**MnP3-SGHB** e **MnP3-Sic**), se comporta como se estivesse imobilizada na superfície. Isto pode ser atribuído à presença dos átomos volumosos de bromo nas posições β -pirrólicas desta MP de terceira geração que dificultam a aproximação dos reagentes ao sítio metálico. Neste caso, para os dois sólidos, o aumento no tempo de reação favoreceu o acesso dos reagentes ao sítio metálico levando ao aumento nos rendimentos de epóxido.

Dentre todos os catalisadores obtidos os sólidos **MnP2-Sic**, **MnP5-SGHB** e **MnP5-Sic** mostraram os melhores rendimentos de epóxido tanto em 1 h quanto em 24 h de reação. O melhor desempenho catalítico em 1 h de reação pode ser atribuído à imobilização das MP catiônicas na superfície hidroxilada da sílica que favorece o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo e o aumento do tempo para 24 h não alterou muito os resultados.

Espectros eletrônicos dos sobrenadantes de todas as reações de catálise de fase heterogênea, bem como da solução de lavagem dos sólidos foram registrados mostrando que a porcentagem de MP lixiviada do suporte não é significativa. Sendo assim os sólidos (**MnP2-SGHB**, **MnP3-SGHB**, **FeP4-SGHB**, **MnP5-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP3-Sic** e **MnP5-Sic**) mostraram capacidade de reciclagem na reação de oxidação do cicloocteno, por três sucessivas vezes, no tempo de 1 h de reação, sem diminuição significativa no rendimento.

Parte 2: Imobilização de metaloporfirinas em sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel não hidrolítico (SGNH) e investigação da atividade catalítica na oxidação do cicloocteno

1 - Experimental

1.1 - Imobilização das metaloporfirinas ([Mn(Br₈T3MPyP)]Cl₄ (MnP3), [Fe(TPDIOPP)]Cl (FeP1) e [Mn(TPDIOPP)]Ac (MnP1) em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico

Os sólidos **MnP1-SGNH**, **FeP1-SGNH** e **MnP3-SGNH** foram preparados por meio da imobilização de diferentes MP em sílica obtida pelo método sol-gel não-hidrolítico pela reação de policondensação do SiCl₄ utilizando como doador de oxigênio etanol anidro e éter diisopropílico [24,205,244].

Esta etapa do trabalho foi desenvolvida na Universidade de Franca (UNIFRAN), com a colaboração do Grupo sol-gel liderado pela Prof. Dr. Katia J. Ciuffi [44,211,244].

Inicialmente montou-se o sistema de refluxo conectado a um banho termostaticado a aproximadamente -2 °C, sendo que o condensador foi revestido com faixas de tecido para ajudar a manter a temperatura da água mais estável.

Para a preparação do sólido **MnP3-SGNH**, a um balão de fundo redondo de três bocas foram adicionados inicialmente 2,9 mL de diclorometano, 588 µL de SiCl₄ sob agitação. Em seguida foi adicionada a solução de **MnP3** (3,11 mg – $2,07 \times 10^{-6}$ mol em 0,625 mL de etanol anidro). Por fim, ao balão de reação foi adicionado éter diisopropílico (1,88 mL).

Para a preparação dos sólidos **MnP1-SGNH** e **FeP1-SGNH**, a metodologia foi semelhante.

A um balão de fundo redondo de três bocas foram adicionados inicialmente 7 mL de diclorometano e 2 mL de SiCl₄ sob agitação. Em seguida foi adicionada a solução de MP (20,57 mg – $2,28 \times 10^{-5}$ mol de **MnP1** e 10,1 mg – $1,15 \times 10^{-5}$ mol de **FeP1** em 3 mL de diclorometano). Por fim foi adicionado ao balão de reação éter diisopropílico (6,4 mL) e etanol (4 mL).

O sistema foi mantido sob agitação constante, sob atmosfera de argônio, a 110 °C por 4 h. Em seguida manteve-se a solução em repouso por 24 h à temperatura ambiente. O excesso de solvente contido no meio de reação foi removido sob vácuo sendo o sólido posteriormente seco em estufa a 70 °C.

Os sólidos obtidos foram exaustivamente lavados com CH₃OH para o sólido **MnP3-SGNH** ou com CH₃OH e CH₂Cl₂ para os sólidos **FeP1-SGNH** e **MnP1-SGNH**.

Observou-se uma cor verde nos extratos de lavagem dos sólidos **MnP1-SGNH** e **MnP3-SGNH** resultantes da imobilização da manganês porfirina (MnP) e uma cor marrom avermelhada no extrato de lavagem do sólido **FeP1-SGNH** resultante da imobilização da ferroporfirina (FeP), os quais foram avolumados e analisados quantitativamente, por espectroscopia na região do UV-Vis, para a determinação da concentração da MP (MnP ou FeP) retirada do suporte durante o processo de lavagem. Por meio das análises quantitativas de UV-Vis destes extratos de lavagem determinou-se indiretamente a porcentagem de imobilização de MP no suporte (*loading*).

Os sólidos obtidos (**MnP3-SGNH** – marrom esverdeado, **FeP1-SGNH** – marrom e **MnP1-SGNH** – verde) foram secos em estufa a aproximadamente 70 °C, pesados e posteriormente foram caracterizados por UV-Vis, FTIR, DRX e RPE. O mesmo procedimento foi feito na ausência de MP visando obter-se o sólido de sílica gel puro (**SGNH** – sólido bege) para ser usado como sólido controle nos processos catalíticos.

2 – Resultados e Discussões

A espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis foi utilizada para determinar a quantidade de MP removida nos processos de lavagens dos sólidos preparados e posteriormente calcular a porcentagem de complexo imobilizado no suporte (*loading*). Tal cálculo é possível a partir do conhecimento prévio da absorvidade molar da banda Soret das MP.

A Tabela 13 ilustra os resultados de porcentagem de imobilização dos complexos no suporte bem como a concentração de MP no suporte (*loading*) resultante do processo de imobilização para os sólidos preparados.

Tabela 13: Porcentagem de imobilização de MP na sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico.

Sólido	Porcentagem de Imobilização (%) ^a	<i>Loading</i> (concentração de MP no suporte) /mol g ⁻¹
MnP1-SGNH	27	$8,72 \times 10^{-6}$
FeP1-SGNH	25	$2,35 \times 10^{-5}$
MnP3-SGNH	93	$1,04 \times 10^{-5}$

^aRelativa à quantidade de MP utilizada no processo de imobilização.

A MP catiônica (**MnP3**) foi eficientemente imobilizada *in situ* na sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico (**MnP3-SGNH**), com porcentagem de imobilização de 93 %, com *loading* de $1,04 \times 10^{-5}$ mol de MP/g de sílica. A alta porcentagem de imobilização da MP catiônica na sílica pode ser atribuída à forte interação entre os grupos hidroxila da sílica e as cargas positivas da MP.

Por outro lado, a menor porcentagem de imobilização das MP neutras (**FeP1** e **MnP1**) na sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico, de 25 e 27 %, respectivamente, pode ser atribuída a ausência de fortes interações entre estas MP neutras e o suporte, o que facilita a lixiviação das MP durante o processo de lavagem do sólido recém preparado [137]. Uma possibilidade de interação destas MP com o suporte que justifique as porcentagens de imobilização, ainda que baixas, seria o aprisionamento de moléculas do complexo na rede de sílica em formação durante o processo sol-gel [55,143,245].

2.1 – Caracterização

2.1.1 - Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A presença das MP no suporte de sílica foi confirmada pela análise de UV-Vis (Figura 68).

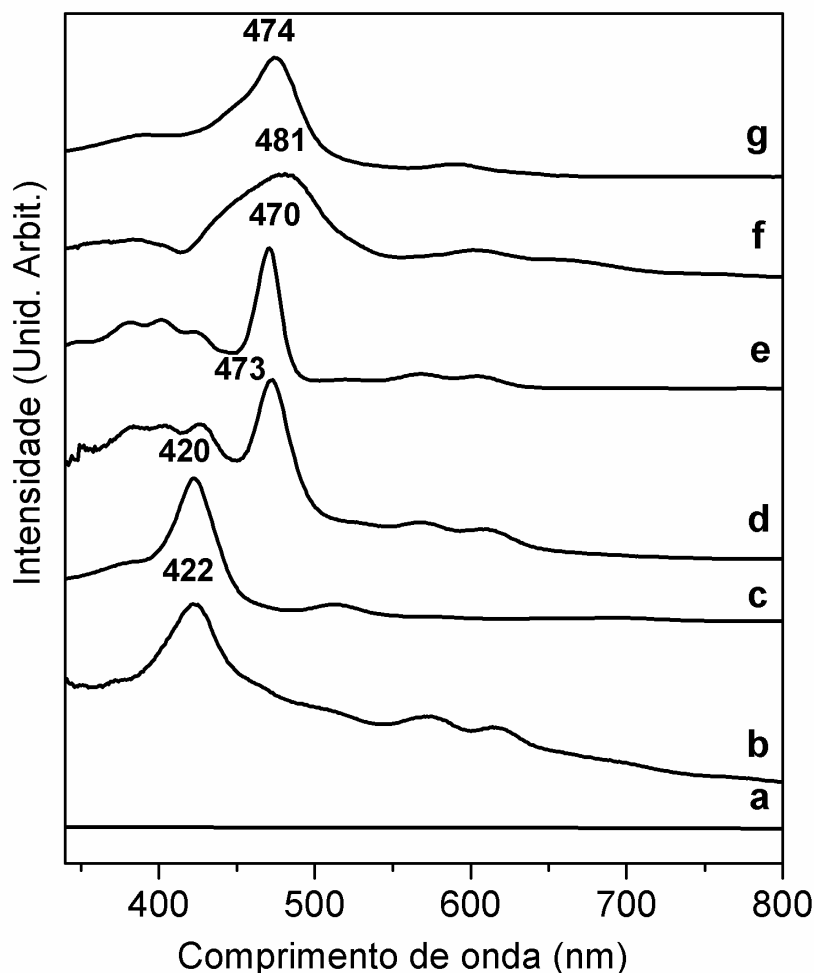


Figura 68: Espectros de UV-Vis registrados dos sólidos obtidos da imobilização das MP em sílica preparada pelo processo sol-gel não hidrolítico (espectros registrados em suspensão de CH_2Cl_2) e das soluções de MP (MnP – solução em CH_3OH e FeP – solução em CH_2Cl_2): (a) Branco **SGNH**, (b) **FeP1-SGNH**, (c) **FeP1**, (d) **MnP1-SGNH**, (e) **MnP1**, (f) **MnP3-SGNH** e (g) **MnP3**.

Os espectros eletrônicos de **MnP1** e **MnP3** (Figura 68e e g, respectivamente) apresentam a banda Soret típica de MnP na região de 470 a 474 nm e o espectro de **FeP1** apresenta banda típica de FeP em 420 nm (Figura 68c) [23,246].

Os sólidos **FeP1-SGNH** e **MnP1-SGNH** (Figura 68b e d) mostram bandas correspondentes com a banda Soret das respectivas MP em solução (Figura 68c e 68e),

indicando que o anel porfirínico não é significativamente afetado pela imobilização na matriz de sílica [33,44,138,201].

O espectro eletrônico do sólido **FeP1-SGNH** (Figura 68b) sugere que a **FeP1** sofreu dimerização durante o processo de imobilização, visto que além da banda Soret típica de ferroporfirinas (422 nm) se observam também as bandas Q típicas do dímero (570 e 615 nm), enquanto que o espectro da **FeP1** pura (Figura 68c) mostra em seu espectro as bandas Q características do monômero (508, 580 e 690 nm) [9,20,199,215,247-248], conforme discutido para o sistema **FeP4-SGHB** na parte 1 deste capítulo.

No processo sol-gel não hidrolítico não se espera que o meio de síntese apresente água ou base. No entanto, o espectro eletrônico do sólido **FeP1-SGNH** (Figura 68b) mostra perfil espectral de dímero. Porém, se ocorreu o processo de dimerização pode-se afirmar que este processo foi parcial, visto que o espectro de RPE do complexo imobilizado (a ser discutido posteriormente na Figura 72b) indica a presença de alguma espécie Fe^{III} porfirina monomérica, como já discutido na parte 1 deste capítulo.

O espectro do sólido **MnP3-SGNH** (Figura 68f) mostrou a banda Soret em 481 nm, característica de Mn(II) porfirinas β -octahalogenada [147], mostrando um deslocamento batocrômico em relação à banda Soret da **MnP3** em solução a 474 nm (Figura 68g). Tal deslocamento, como já comentado, da banda Soret para o vermelho é observado quando MP são imobilizadas, o que pode ser atribuído à interação do centro metálico com os grupos hidroxila na superfície do suporte [242,249].

O espectro eletrônico do sólido de sílica pura, sem MP (**SGNH** - Figura 68a) não apresenta nenhuma banda na região onde as MP apresentam bandas de absorção, confirmando que as bandas observadas nos espectros eletrônicos da Figura 68 são provenientes das MP.

2.1.2 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos sólidos obtidos a partir da imobilização das MP em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico (**MnP1-SGNH**, **FeP1-SGNH** e **MnP3-SGNH**) são muito similares e mostram perfil característico da matriz de sílica (Figura 69a).

Na Figura 69a observa-se uma banda forte e larga na região de 3500 cm^{-1} , característica das vibrações de deformação axial dos grupos Si-OH, presentes na superfície da sílica. Além desta outras bandas características dos sólidos de sílica também foram observadas: 1100 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , atribuída ao estiramento do Si-O-Si

presentes no interior da sílica, 950 cm^{-1} atribuída à vibração Si-OH e 790 cm^{-1} , associada à deformação do grupo Si-O [128-129].

O espectro do sólido **MnP1-SGNH** (Figura 69b) mostra perfil muito similar ao espectro da sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico sem a presença das metaloporfirinas (**SGNH** - Figura 69a). Devido à grande intensidade das bandas do suporte e da baixa concentração de MP na sílica ($10^{-5} - 10^{-6}$ mol de MP/g de sílica), as bandas características das MP (Figura 69c) não são observadas [34,127].

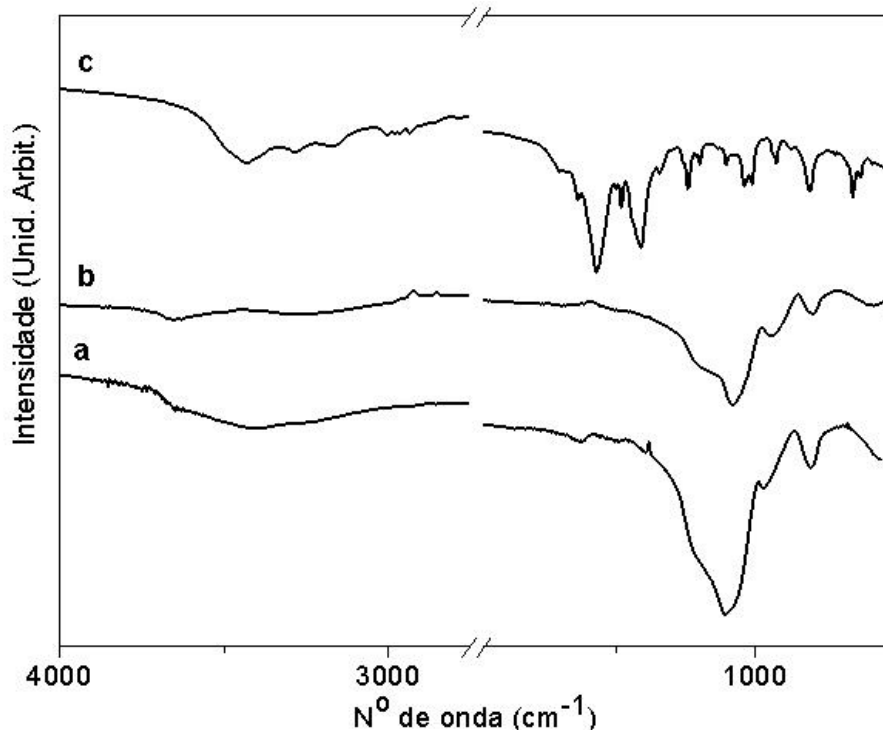


Figura 69: Espectro de FTIR dos sólidos: (a) **SGNH**, (b) **MnP1-SGNH** e (c) **MnP1**.

2.1.3 – Difratometria de raios X (DRX)

O difratograma de raios X (pó) do sólido (**MnP1-SGNH**) obtido no processo de imobilização (Figura 70b), assim como o difratograma da sílica pura (**SGNH** - Figura 70a) mostram um halo característico de material amorfo na região de 20° a 30° (2θ). Este halo é resultado da dispersão nos ângulos e distâncias de ligação entre as unidades básicas estruturais (silicatos) que destroem a periodicidade da estrutura e resultam em um material não cristalino [222-223]. Os difratogramas dos demais sólidos **MP-SGNH** foram semelhantes àquele apresentado na Figura 70b.

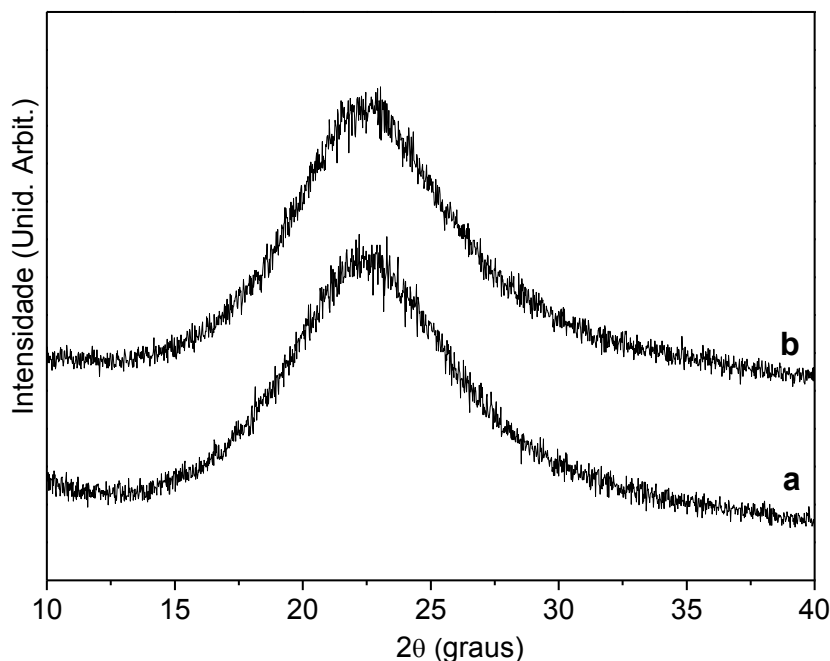


Figura 70: Difratograma de raios X pó dos sólidos: (a) **SGNH** e (b) **MnP1-SGNH**.

2.1.4 – Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

O espectro de RPE do sólido **MnP1-SGNH** (Figura 71b), bem como da respectiva MnP não suportada (**MnP1** - Figura 71a), mostram ausência de sinais de RPE sugerindo que tanto na porfirina sem imobilizar quanto no sólido resultante da imobilização da MnP, somente íons de Mn^{III} estão presentes, visto que estes não apresentam sinais de RPE (RPE silenciosos) nas condições em que as medidas de RPE foram feitas, como já discutido na parte 1 deste capítulo [225].

O espectro de RPE do sólido **MnP3-SGNH** (Figura 71d), bem como da respectiva MP não suportada (**MnP3** - Figura 71c), mostram sinais de RPE característicos de íons de Mn^{II} ($3d^5$), como já discutido na sessão 2.1.4 na parte 1 deste capítulo, um espectro desdobrado em 6 linhas característico de sistema com $g = 2$ desse íon [230]. O íon metálico permanece no estado de oxidação II nestes complexos diferentemente do complexo **MnP1**, provavelmente devido a presença de bromo nas posições β -pirrólicas da porfirina **MnP3**, como já discutido [237,250-252].

Os sinais de RPE do sólido **MnP3-SGNH** (Figura 71d) são mais definidos quando comparados aos sinais de RPE do sólido **MnP3** (Figura 71c) o que sugere que **MnP3** está parcialmente desmetalada no sólido **MnP3-SGNH** e este sinal pode ser correspondente ao $Mn(II)$ residual da desmetalização que permanece no sólido.

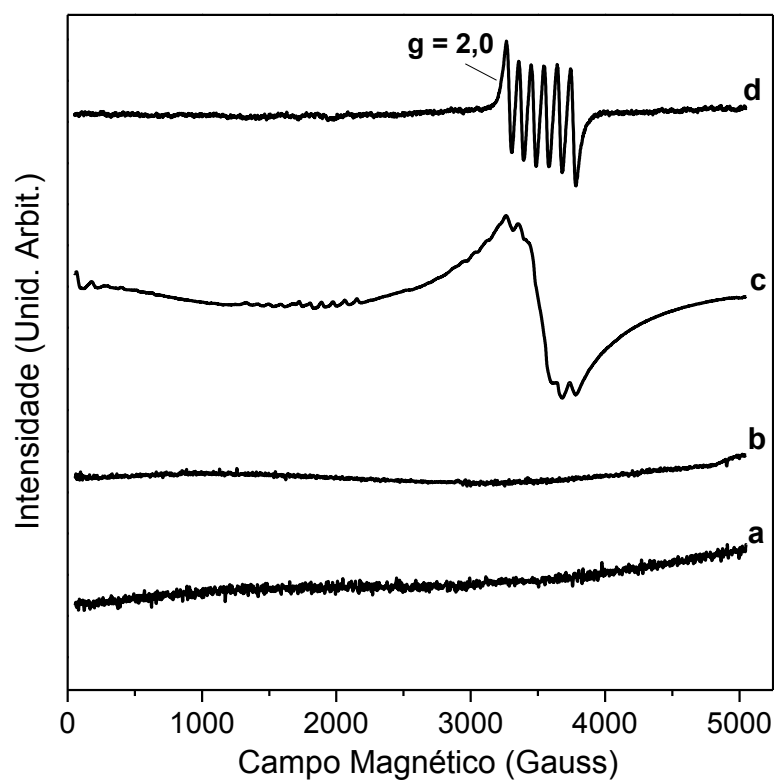


Figura 71: Espectro de RPE dos sólidos obtidos na imobilização das MnP em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico registrados a temperatura ambiente: (a) MnP1, (b) MnP1-SGNH, (c) MnP3 e (d) MnP3-SGNH.

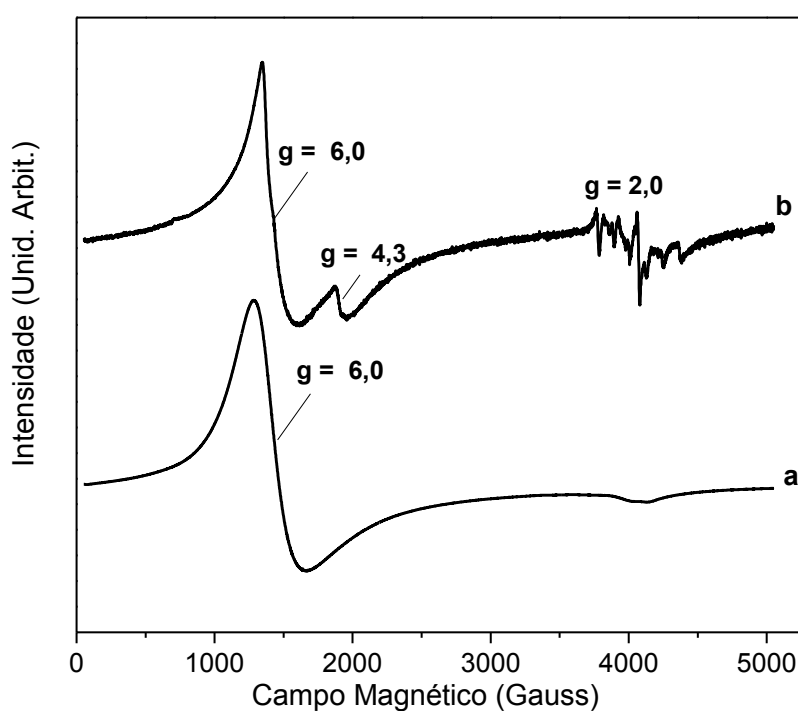


Figura 72: Espectro de RPE dos sólidos obtidos na imobilização da FeP1 em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico registrados a temperatura ambiente: (a) FeP1 e (b) FeP1-SGNH.

O espectro de RPE da **FeP1** não suportada (Figura 72a) apresentou os sinais característicos de Fe^{III} spin alto $S=5/2$ em simetria axial ($g = 6,0$ e $g = 2,0$) [226,238-239]. Após imobilização da **FeP1** na sílica, o espectro de RPE do sólido resultante, **FeP1-SGNH** (Figura 72b), mostrou um pequeno sinal em $g = 4,3$, típico de Fe^{III} spin alto em simetria rômica, além dos sinais em $g = 6,0$ e $g = 2,0$. Este comportamento sugere que após imobilização, a **FeP1** sofreu uma pequena distorção rômica provavelmente devido à sua interação com o suporte [238,240-241]. A presença do típico sinal de RPE de Fe^{III} na sílica confirma que durante o processo de imobilização não ocorreu desmetalização da **FeP1**, dimerização total ou redução dos íons ferro [242].

2.2 - Reações catalíticas de oxidação utilizando os sólidos MP-SGNH

A atividade catalítica dos sólidos **MnP1-SGNH**, **FeP1-SGNH** e **MnP3-SGNH**, foi investigada na oxidação do substrato cicloocteno (Tabela 14).

Tabela 14: Oxidação do cicloocteno por PhIO catalisada por MP em sistemas homogêneos e heterogêneos^a.

Catalisador	Reação	Epóxido (%) ^b	
		1h	24h
[Mn(TPDIOPP)]Ac (MnP1)	1	73 ± 0,26	-
MnP1-SGNH	2	24 ± 1,20	57 ± 2,19
[Fe(TPDIOPP)]Cl (FeP1)	3	53 ± 0,38	-
FeP1-SGNH	4	17 ± 1,04	49 ± 1,16
[Mn(Br ₈ T3MPyP)]Cl ₄ (MnP3)*	5	30 ± 0,57	-
MnP3-SGNH	6	25 ± 0,47	36 ± 1,27
SGNH	7	12 ± 0,71	-
Somente PhIO	8	14 ± 0,34	-

^aCondições de reação – relação molar catalisador:oxidante:cicloocteno (1:50:5000); usando uma mistura de solvente acetonitrila:diclorometano 1:1 (v/v), a temperatura ambiente (25 °C), sob argônio. ^bRendimento calculado em relação a quantidade molar inicial de PhIO. *A **MnP3** solubiliza parcialmente na mistura de solvente utilizada.

Os sólidos **MnP1-SGNH** e **FeP1-SGNH** (Tabela 14, reações 2 e 4) mostraram baixos rendimentos de epóxido em 1 h de reação, inferiores aos apresentados pelas respectivas MP em meio homogêneo (**MnP1** e **FeP1** - Tabela 14, reações 1 e 3).

Os menores rendimentos catalíticos apresentados pelos complexos imobilizados se comparado aos complexos em solução é semelhante ao comportamento apresentado pelas MP quando imobilizadas em sílica preparada pelo processo sol-gel hidrolítico básico, discutido na parte 1 deste capítulo. Sendo assim, este resultado parece sugerir que a imobilização de MP em sílica preparada pelo processo sol-gel, seja ele hidrolítico ou não hidrolítico leva majoritariamente a inserção do complexo na rede de sílica formada, dificultando o acesso dos reagentes ao centro metálico durante a reação catalítica [165]. Novamente, esta hipótese pode ser parcialmente comprovada com os experimentos em maior tempo de reação. Observa-se, como na parte 1 deste capítulo, que reações efetuadas em 24 h mostram um acréscimo significativo no rendimento [34].

O sólido **MnP3-SGNH** (Tabela 14 – reação 6) mostrou rendimento de epóxido similar à **MnP3** em “solução” (Tabela 14 – reação 5) e ao aumentar o tempo de reação para 24 h observa-se um pequeno aumento no rendimento. Embora a MP provavelmente tenha sido imobilizada na superfície da sílica, a presença dos átomos de bromo bloqueiam o acesso dos reagentes ao centro metálico, sendo necessário um tempo maior para favorecer o acesso dos reagentes, como já discutido na parte 1 deste Capítulo.

Quando se compara o rendimento obtido pelo sólido **MnP3-SGNH** (Tabela 14 – reação 6) aos rendimentos obtidos pelos sólidos **MnP3-SGHB** e **MnP3-Sic** (Tabela 12 – reações 5 e 6 – Capítulo 2 – parte 1), pode-se dizer que no suporte **SGNH** o centro metálico encontra-se mais impedido, dificultando mais o acesso dos reagentes, visto que a **MnP3** imobilizada neste sólido mostrou o menor rendimento de epóxido mesmo após 24 h de reação.

Dentre os métodos de obtenção de sílica, a metodologia sol-gel hidrolítico básico pode ser considerada a mais viável, visto que o processo de síntese é mais fácil, realizado sob condições mais brandas, de mais baixo custo, além de levar a obtenção de sólidos resultantes da imobilização das MP melhor estruturados que favorecem o acesso dos reagentes ao centro metálico e consequentemente direcionam a um melhor rendimento do produto desejado.

Os melhores desempenhos catalíticos obtidos após 24 h de reação sugerem que a dificuldade de acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo é provocada por razões tais como, estrutura do suporte e localização da MP no suporte. A matriz de sílica pode impedir o acesso de PhIO a MP dificultando a formação da espécie ativa, pode impedir a aproximação do substrato ao sítio ativo ou ainda a difusão do produto formado no meio de reação pode ser mais lenta [44].

O melhor rendimento obtido para a **MnP1** em relação à **FeP1**, sugere que a espécie catalítica ativa de manganês pode ser mais estável quando comparada à espécie catalítica ativa de ferro nas condições de reação investigadas [36,166], uma vez que a

maior estabilidade da espécie catalítica ativa aumenta a probabilidade da reação ocorrer. Quando estas MP foram imobilizadas em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico, o mesmo comportamento foi observado (Tabela 14, reações 2 e 4).

O baixo rendimento obtido pelo sólido **FeP1-SGNH** (Tabela 14, reação 4) sugere a formação de espécies diméricas que apresentam atividade catalítica menor ou nula quando comparada às espécies monoméricas [36], como já observado para o sólido **FeP4-SGHB** (Tabela 12, reação 8), discutido na parte 1 deste capítulo.

As MP (**MnP1** e **FeP1**) mostraram melhores rendimentos quando comparadas à **MnP3** tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo, comportamento similar foi obtido para **FeP2** e **MnP2** em relação a **MnP3**. O menor desempenho catalítico de **MnP3** pode ser explicado pela presença dos átomos de bromo na periferia do anel, ou a possível desmetalção, ou ainda a dificuldade de formação da espécie ativa para o sólido $Mn^{II}P3$, como já discutido no Capítulo 1 [26,146,151]. Em meio homogêneo, o menor rendimento pode ainda estar associado à baixa solubilidade de **MnP3** na mistura de solventes utilizada.

Em meio homogêneo somente o tempo de reação de 1 h foi investigado, visto que já foi relatado na literatura que o aumento no tempo de reação não favorece o rendimento em decorrência da ausência de obstáculos que dificultem o acesso dos reagentes ao centro metálico como na catálise heterogênea [34,36,44,201].

As reações controle, realizadas na ausência de MP (Tabela 14, reações 7-8) mostraram rendimentos na faixa de 12–14 % de epóxido, mostrando que nos catalisadores obtidos a espécie responsável pela atividade catalítica é a MP.

A atividade catalítica das MP (**MnP1** e **FeP1**) frente à oxidação do cicloocteno já foi investigada em nosso grupo de pesquisa por Ucoski e colaboradores [36], as quais foram imobilizadas em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico. Os autores obtiveram 70 e 34 % de epóxido em apenas 1 h de reação, resultados superiores aos obtidos pelos sólidos **MnP1-SGNH** e **FeP1-SGNH**, que levaram a apenas 24 e 17 % de epóxido, nas mesmas condições de reação. Porém após 24 h de reação obteve-se um acréscimo no rendimento para 57 e 49 % de epóxido.

Estes resultados associados aos obtidos por **MnP3-SGNH** fortalecem a hipótese que quando as MP foram imobilizadas na sílica **SGNH** o centro metálico encontra-se mais impedido, uma vez que mostraram os menores rendimentos de epóxido.

Lima e colaboradores [201] também observaram melhora no rendimento do produto desejado ao aumentar o tempo de reação, utilizando as MP ([Fe(TPFPP)] e [Mn(TPFPP)]), inseridas na matriz de alumina obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico. Estes sólidos foram pouco ativos na epoxidação do cicloocteno em 1 h de reação (10 %

epóxido), porém após 24 h o rendimento melhorou significativamente chegando a 100 e 75 % respectivamente.

Papacídero e colaboradores [44] estudaram também a influência do tempo no desempenho catalítico da porfirina de primeira geração, [Fe(TPP)]Cl, imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico, a qual mostrou apenas 9 % de epóxido em 1 h de reação, porém 57 % de epóxido foi formado após 24 h. Os autores relatam que esta melhora no rendimento só é observada se condições ideais de reação, como tempo maior, são utilizadas, visto que o arranjo do catalisador no sólido parece ser predominante na escolha das melhores condições de reação.

Castro e colaboradores [34] também observaram que o aumento no tempo de reação de 1 h para 24 h favorece o rendimento de ciclooctenóxido de 27 para 44 % quando a **FeP2** imobilizada em sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico básico foi utilizada na oxidação do cicloocteno sob as mesmas condições investigadas neste trabalho.

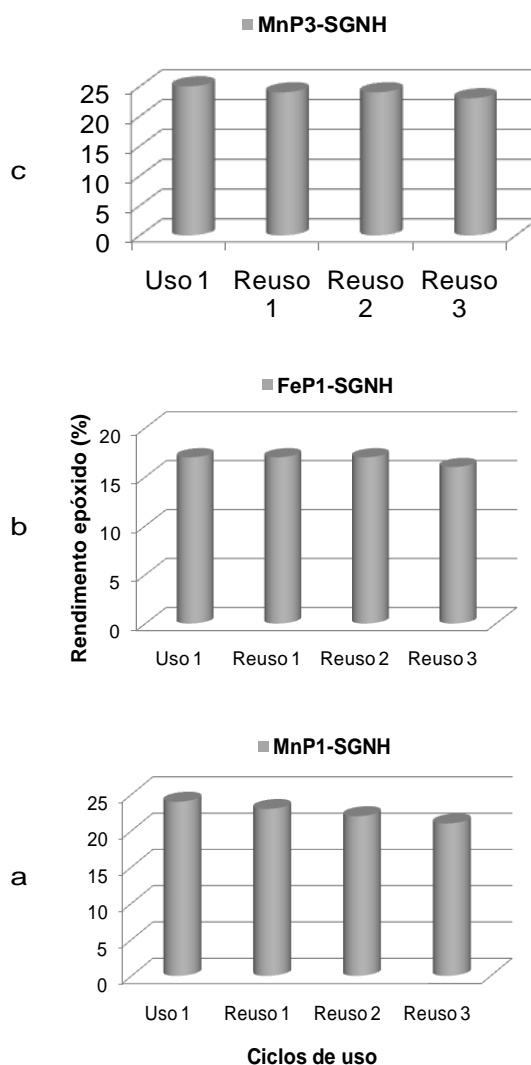


Figura 73: Resultados de ciclos de uso dos catalisadores (**MP-SGNH**) na oxidação do cicloocteno por PhIO: (a) **MnP1-SGNH**, (b) **FeP1-SGNH** e (c) **MnP3-SGNH**.

Estes dados corroboram aos resultados obtidos para os catalisadores (**MnP1-SGNH** e **FeP1-SGNH**) os quais exibem atividade catalítica em apenas 1 h de reação, porém o tempo de 24 h favorece a catálise.

Doro e colaboradores [152], imobilizaram a MP [Mn(Cl₆PFTDCPP)] em sílica modificada com aminopropiltriethoxisilano e obtiveram 67 % de epóxido, superior ao rendimento obtido para o sólido **MnP3-SGNH** (Tabela 14; reações 6). O melhor resultado provavelmente é decorrente da presença de flúor e cloro na posição *meso* que removem a densidade eletrônica do anel estabilizando melhor a espécie ativa que **MnP3** com o grupamento metil-piridínio [24].

Nas reações de reutilização dos sólidos recuperados após o primeiro uso observou-se a manutenção da atividade catalítica para os três sólidos investigados (**MnP1-SGNH**, **FeP1-SGNH** e **MnP3-SGNH**) por três sucessivas vezes na reação de oxidação do cicloocteno, no tempo de 1 h de reação. No entanto por meio da análise por UV-Vis dos sobrenadantes das reações de catálise de fase heterogênea, bem como da solução de lavagem dos sólidos observou-se que após o primeiro uso ocorreu uma pequena lixiviação das MP (**FeP1** e **MnP1**) imobilizadas do suporte (~ 5 %). Esta lixiviação não é significativa, visto que o rendimento, como pode ser visto na Figura 73, não teve decaimento significativo, confirmando a capacidade de reuso dos sólidos.

3 - Considerações finais

Foram obtidos três novos sólidos a partir da imobilização de MP *in situ* em sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico (**MnP1-SGNH**, **MnP3-SGNH** e **FeP1-SGNH**), confirmando a presença das MP no suporte por meio das técnicas de UV-Vis e RPE.

A MP catiônica (**MnP3**) foi eficientemente imobilizada na sílica independente da metodologia utilizada, possivelmente por meio de interações eletrostáticas entre a superfície hidroxilada da sílica e as cargas positivas da MP, da mesma forma que as MP (**MnP2** e **MnP5**), porém estas como mostram uma estrutura mais plana quando comparada a estrutura distorcida da **MnP3**, podem ainda ser imobilizadas na sílica obtida pelo processo sol-gel pelo englobamento físico na rede de sílica.

As MP (**MnP1** e **FeP1**) foram imobilizadas *in situ* na sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico, assim como a **FeP4** foi imobilizada na sílica obtida pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico. Em ambos os casos as MP são inseridas na rede de sílica, visto que estas não apresentam cargas que favoreça a interação eletrostática com a superfície da sílica. Fato comprovado pela tentativa de imobilização da **FeP4** na sílica comercial.

A investigação da atividade catalítica dos sólidos (**MnP3-SGNH**, **MnP1-SGNH** e **FeP1-SGNH**) na reação de oxidação do cicloocteno ao epóxido usando iodosilbenzeno como oxidante, nos tempos de reação de 1 e 24 h mostraram que o aumento no tempo de reação favorece a formação de produto, visto que a matriz de sílica pode impedir o acesso do PhIO ao centro metálico dificultando a formação da espécie ativa, pode impedir a aproximação do substrato ao sítio ativo ou ainda a difusão do produto formado no meio de reação pode ser mais lenta.

Com base nos resultados catalíticos pode-se supor a forma de imobilização dos catalisadores nos suportes. Sendo assim, de forma geral as MP quando carregadas, foram imobilizadas na superfície da sílica comercial e inseridas na rede de sílica obtida pelo processo sol-gel.

Os rendimentos obtidos para os catalisadores resultantes da imobilização das MP na sílica obtida pelo processo sol-gel não hidrolítico sugerem que as MP neste suporte mostram o centro metálico mais impedido quando comparado ao processo sol-gel hidrolítico básico.

Espectros eletrônicos dos sobrenadantes de todas as reações de catálise de fase heterogênea, bem como da solução de lavagem dos sólidos foram registrados e mostraram que a porcentagem de MP lixiviada do suporte não é significativa. Sendo assim os sólidos (**MnP2-SGHB**, **MnP3-SGHB**, **FeP4-SGHB**, **MnP5-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP3-Sic**, **MnP5-Sic**, **MnP3-SGNH**, **MnP1-SGNH** e **FeP1-SGNH**) foram recuperados e

reutilizados na oxidação do cicloocteno mostrando a capacidade de reciclagem por três sucessivas vezes, no tempo de 1 h de reação, sem diminuição significativa no rendimento.

A metodologia sol-gel hidrolítico em meio básico para obtenção de sílica e imobilização de MP mostra-se a mais viável, visto que o processo de síntese é mais fácil, sob condições mais brandas de reação (temperatura ambiente), de mais baixo custo, e os sólidos resultantes mostraram bons resultados catalíticos, embora seja necessário em alguns casos o maior tempo de contato entre as espécies para favorecer o rendimento. Porém, uma das principais vantagens deste suporte é a possibilidade de imobilização de complexos neutros como **FeP1** e **FeP4**.

A metodologia sol-gel não hidrolítico para obtenção de sílica e imobilização de MP, também mostra a vantagem de permitir a imobilização de complexos neutros, além de levar a obtenção de sólidos com morfologia mais homogênea (que pode favorecer a atividade catalítica) e permitir a maior reprodutibilidade nas características dos materiais em diferentes sínteses. Porém o processo de síntese é mais difícil, mais caro e sob condições que não são tão brandas (110 °C) quanto a metodologia **SGHB**, e o desempenho catalítico dos sólidos obtidos foram inferiores, mesmo aumentando o tempo de reação para 24 h.

Os sólidos resultantes da imobilização das MP em sílica comercial mostraram bom desempenho catalítico em apenas 1 h de reação, porém não é possível imobilizar complexos neutros neste sólido, somente após 1 modificação com grupamentos orgânicos como o APTS.

**VOLTAMETRIA CÍCLICA E ESPECTROELETROQUÍMICA DE UV-VIS DE
PORFIRINAS BASE LIVRE E METALOPORFIRINAS**

1- Introdução

1.1 - Voltametria cíclica

A voltametria se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e uma solução de análise.

A análise de voltametria cíclica é realizada em um sistema contendo três eletrodos e a espécie a ser analisada solubilizada em uma solução do eletrólito suporte. Os eletrodos são: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra eletrodo. Utilizando-se um potenciostato aplica-se um potencial sob o eletrodo de trabalho, o qual é medido em relação ao eletrodo de referência, no qual não circula a corrente. O circuito é completo pelo contra eletrodo [253].

Ao aplicar potencial no sentido negativo (varredura catódica) ocorre a redução do analito em solução, o que gera um pico de corrente que é diretamente proporcional à concentração do analito, enquanto que ao aplicar um potencial positivo (varredura anódica) ocorre a oxidação do analito em solução. Ao final do processo obtêm-se um gráfico da corrente *versus* o potencial, denominado como voltamograma cíclico (Figura 74) [254].

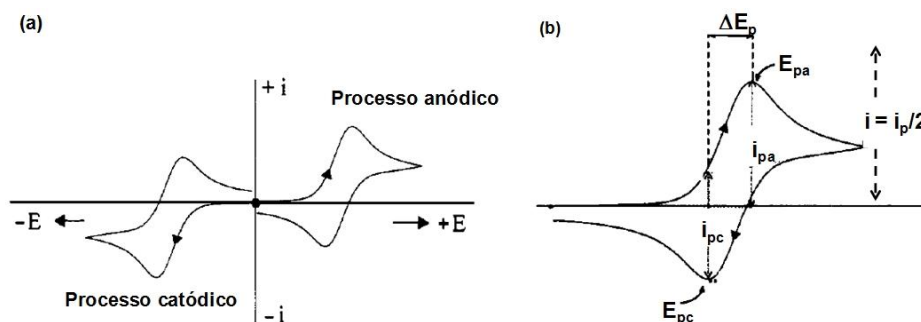


Figura 74: Representação esquemática de um voltamograma cíclico de oxirredução.

A voltametria cíclica permite medir parâmetros, tais como potenciais de pico anódico e catódico (E_{pa} e E_{pc}), as correntes de pico anódico e catódico (i_{pa} e i_{pc}), bem como os potenciais de meia onda (o potencial no qual a corrente é igual à metade da corrente limite), como mostra a Figura 74 [255-256].

A faixa de potencial deve ser escolhida de acordo com o solvente utilizado, uma vez que a escolha da janela de potencial de trabalho adequado pode evitar sinais de interferência da água e oxigênio.

Em geral, as limitações positivas do potencial são provocadas por elevadas correntes que ocorrem por causa da oxidação da água para formar oxigênio. Os limites negativos surgem da redução da água, para formar hidrogênio. Além disso, a solução é

desaerada por vários minutos borbulhando-se um gás inerte de elevada pureza para purgar o gás oxigênio dissolvido no solvente e que também é eletroativo. Durante a análise, um fluxo do mesmo gás, normalmente nitrogênio ou argônio, é mantido acima da superfície para prevenir a reentrada de oxigênio na solução [255].

Para uma reação reversível, as intensidades dos picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos, mas com sinais opostos. Para uma reação reversível, a 25 °C, a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico, ΔE_p , é dada pela Equação 19 onde n é o número de elétrons envolvido na semi-reação [255].

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = 0,059/n$$

Equação 19

Os resultados eletroquímicos de porfirinas e metaloporfirinas podem ser fortemente influenciados por diversos fatores, tais como, a faixa de potencial que pode ser aplicado ao solventes em que este sofra um processo de oxirredução, a estrutura do macrociclo porfirínico, bem como o número, o tipo e a posição de substituintes ligados ao macrociclo, a natureza do íon metálico central e o número e tipo de ligantes axiais [246].

A diferença de potencial absoluta entre os valores de $E_{1/2}$ reversível para a formação de um π -cátion e um π -ânion, ou seja, gap HOMO-LUMO, varia substancialmente com os substituintes no macrociclo porfirínico [246].

Porfirinas base livre *meso*-substituídas mostram quatro processos eletroquímicos mono-eletrônicos reversíveis (dois processos de oxidação e dois de redução) em meio não aquoso, e centrados no sistema π -conjugado do macrociclo porfirínico (Equação 20) [246].



Equação 20

Na varredura anódica ocorre a oxidação do macrociclo formando inicialmente com a perda de um elétron o radical π -cátion ($P^{\bullet+}$), que após a perda de um segundo elétron dá origem ao π -dicátion (P^{2+}), enquanto que na varredura catódica ocorre a redução do macrociclo formando o radical π -ânion ($P^{\bullet-}$) com o ganho de um elétron, que após receber um segundo elétron resulta na formação do π -diânion (P^{2-}) [246].

A Figura 75 mostra o voltamograma cíclico típico de uma porfirina base livre *meso*-substituída, [H_2 (TPDIOPP)], o qual apresenta quatro processos redox centrados no

macrociclo, os picos provenientes das espécies oxidadas e reduzidas a cada um dos processos de oxidação e redução [257].

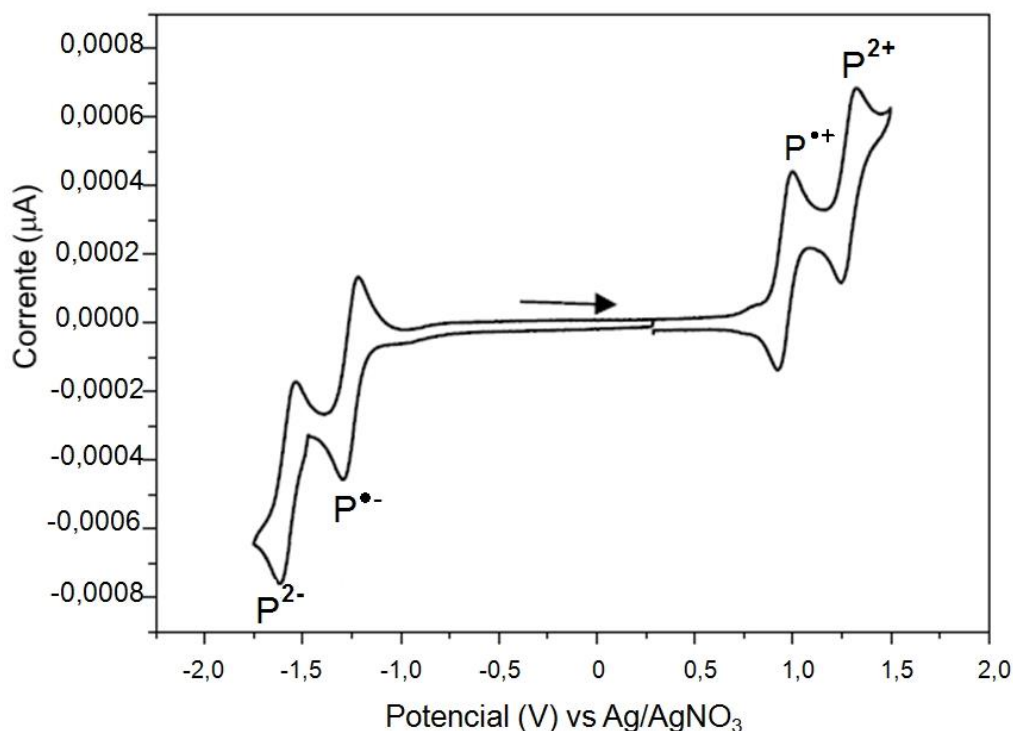


Figura 75: Voltamograma cíclico da porfirimina base livre [H₂(TPDIOPP)] ilustrando o comportamento típico de porfirinas com a formação do π -cátion (P^{•+}), π -dicátion (P²⁺), π -ânion (P^{•-}) e π -diânion (P²⁻) [257].

A presença de substituintes doadores eletrônicos no anel porfirínico favorece a oxidação da molécula por aumentar a energia do HOMO em direção ao nível não ligante e da mesma forma torna a molécula resistente à redução por aumentar a energia do LUMO.

1.2 - Espectroeletróquímica na região do UV-Vis

A espectroeletróquímica na região do UV-Vis consiste da união da espectroscopia e da eletróquímica com o objetivo de auxiliar a identificação dos sítios de oxidação e redução, principalmente quando as moléculas analisadas apresentam vários grupos eletroquimicamente ativos, a exemplo das metaloporfirinas, que tendem a originar voltamogramas complexos [258-259].

A espectroeletróquímica permite monitorar as características espectrais de uma molécula que é ativa eletroquimicamente, durante os processos de oxidação e redução que ocorrem no eletrodo. Sendo assim, em conjunto com a voltametria cíclica facilitam o entendimento das reações de transferência eletrônica [260].

1.3 – Espectros eletrônicos de absorção

Porfirinas e seus complexos são fortemente coloridos e exibem intensa absorção de energia na região do UV-Visível devido ao sistema eletrônico altamente conjugado. O espectro eletrônico das porfirinas (Figura 76) consiste de duas regiões distintas, uma intensa banda de absorção na região do ultravioleta próximo, entre 390-425 nm, denominada banda Soret e quatro bandas de absorção de menor intensidade na região do visível do espectro eletromagnético, situada entre 480-700 nm, denominadas como bandas Q [23]. Estas bandas são observadas devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico [21,23,27].

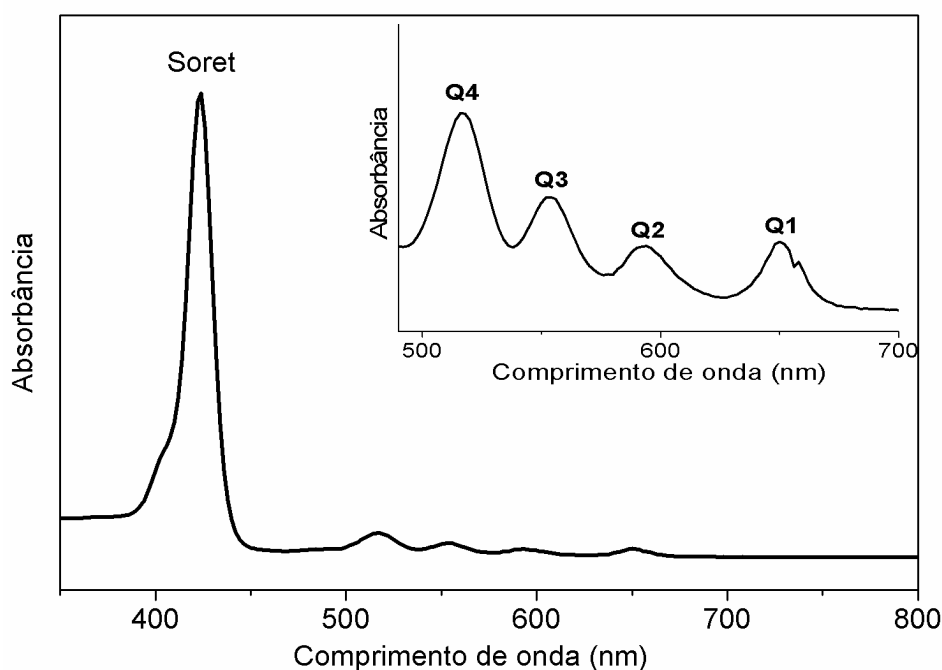


Figura 76: Espectro de UV-Vis típico de porfirinas base livre ($[H_2(TPDIOPP)]$). A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 700 nm do mesmo espectro.

Gouterman [27] propôs o modelo dos quatro orbitais para explicar o comportamento espectral das porfirinas. As porfirinas possuem quatro orbitais que tem elétrons envolvidos nas transições eletrônicas, quatro orbitais (dois orbitais ocupados de maior energia – HOMO, e dois orbitais desocupados anti-ligantes de menor energia - LUMO) responsáveis pelas bandas presentes em seu espectro eletrônico de absorção (Figura 77).

Porfirinas base livre com simetria D_{2h} possuem os orbitais HOMO com simetrias a_{1u} e b_{1u} e os orbitais LUMO com simetrias b_{2g} e b_{3g} (Figura 77b). Nestes compostos a banda Soret é resultado da transição eletrônica $a_{1u} \rightarrow b_{2g}$ e as bandas Q de menor energia

ocorrem devido às transições eletrônicas que envolvem o estado eletrônico fundamental b_{1u} e os estados eletrônicos vibracionais 0 e 1 dos estados excitados (b_{2g} e b_{3g}) [23,27,85].

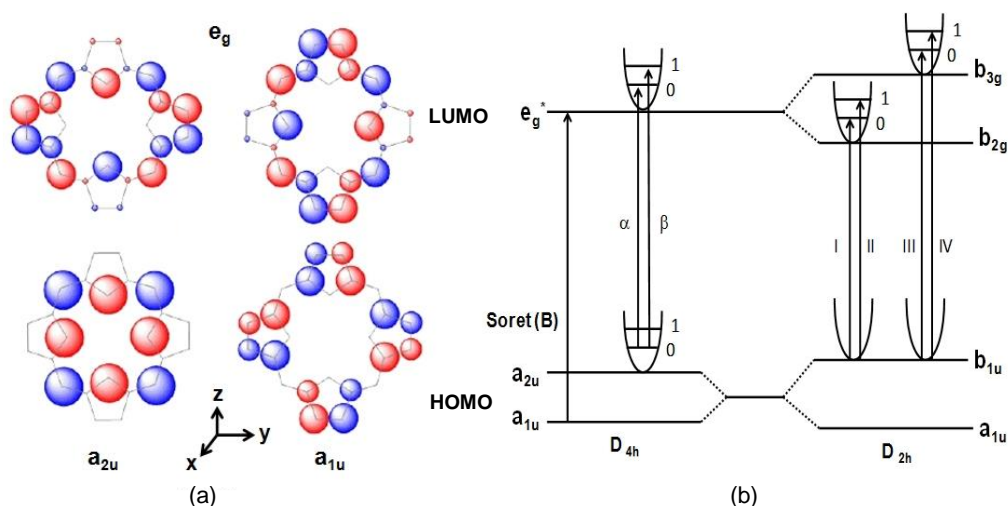


Figura 77: Representação esquemática (a) mapa de densidade eletrônica do modelo de quatro orbitais de Gouterman e (b) os níveis de energia.

A coordenação do íon metálico aos átomos de nitrogênio pirrólicos das porfirinas base livre, leva a um aumento na simetria da molécula de D_{2h} para D_{4h} , e consequente diminuição do número de bandas de 4 para 3 ou 2 bandas Q (Figura 78) [23,27].

A mudança na simetria da molécula faz com que metaloporfirinas apresentem orbitais HOMO com simetria a_{1u} e a_{2u} e os orbitais LUMO duplamente degenerados e com simetria e_g . Para metaloporfirinas com simetria D_{4h} a banda Soret é atribuída à transição eletrônica de um elétron de um orbital a_{1u} para um orbital e_g^* ($a_{1u} \rightarrow e_g^*$) e as bandas Q são resultado da transição eletrônica do orbital a_{2u} para o orbital excitado e_g^* . A banda Q de menor energia, Q(0,0), tem origem eletrônica e a banda Q de maior energia, Q(0,1) é uma banda vibrônica, pois envolve o estado vibracional do estado fundamental e o estado vibracional do estado excitado [23,27].

Alterações no esqueleto da porfirina, como oxidação do anel, ligação de substituintes, coordenação de metal e também ligantes axiais, afeta as transições eletrônicas, logo as bandas podem sofrer deslocamento em resposta a estas variações [27,246,261].

Os mapas de densidade eletrônica do modelo de quatro orbitais de Gouterman (Figura 77a) mostram que o orbital a_{2u} apresenta maior densidade eletrônica sobre os nitrogênios pirrólicos e os carbonos *meso*, enquanto que no orbital a_{1u} tem uma região nodal sobre estes átomos. Sendo assim, alterações na estrutura da porfirina como mudança nos substituintes, bem como inserção do íon metálico afetam o orbital a_{2u} mais intensamente que os outros orbitais [27,261].

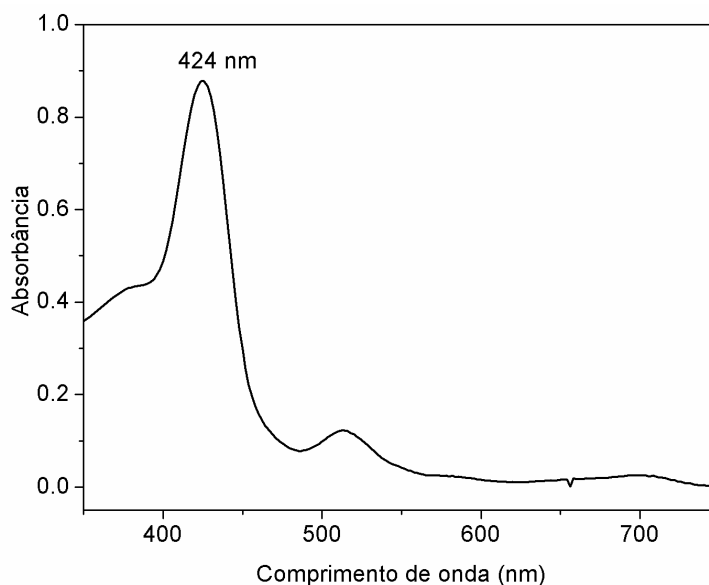


Figura 78: Espectro de UV-Vis da ferroporfirina [Fe(TBMPP)]Cl.

Nas posições *meso* do anel a população de elétrons é comparativamente maior do que em quaisquer outros átomos de carbono na molécula, implicando numa grande suscetibilidade com relação a ataques eletrofílicos (oxidação) nestas posições [261].

Os orbitais HOMO e LUMO da porfirina (Figura 77a) mostram que somente o orbital (a_{1u}) não tem densidade eletrônica sobre os nitrogênios centrais. Conseqüentemente, este é o único orbital não afetado energeticamente pela coordenação do metal. O metal atua como um ácido de Lewis, e os elétrons presentes no metal repelirão eletrostaticamente os elétrons nos orbitais remanescentes, desestabilizando o orbital e elevando sua energia, visando minimizar a repulsão eletrônica do sistema [261].

2 – Experimental

2.1 - Estudo eletroquímico

2.1.1 - Purificação de solventes

Os solventes diclorometano e acetonitrila foram purificados por métodos já estabelecidos [262].

Diclorometano

Em uma garrafa de vidro contendo 500 mL de diclorometano foi adicionado 2,5 g de P_2O_5 . Após 4 dias sob agitação magnética à temperatura ambiente, o solvente foi transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL, submetido a refluxo sobre P_2O_5 por 2 horas e destilado. O diclorometano foi recolhido e armazenado em um frasco com peneira molecular de 4 Å ativada.

Acetonitrila

Em uma garrafa de vidro contendo 250 mL de acetonitrila foram adicionados aproximadamente 1,25 g de CaH_2 . Após 4 dias sob agitação magnética à temperatura ambiente, o solvente foi transferido para um balão de fundo redondo de 500 mL, submetido a refluxo sobre CaH_2 por 2 horas e destilado. A acetonitrila foi recolhida e armazenada em um frasco com peneira molecular de 4 Å ativada.

2.1.2 - Voltametria Cíclica

As porfirinas base livre (**H₂P1** e **H₂P4**) e seus derivados metalados com Fe e Mn (**FeP1**, **MnP1**, **FeP4** e **MnP4**) foram caracterizados por voltametria cíclica em diclorometano, utilizando solução com concentração de aproximadamente 1×10^{-3} mol L^{-1} , e como eletrólito suporte (hexafluorofosfato de tetrabutilamônio - TBAPF₆ – 0,1 mol L^{-1}). Este eletrólito é muito solúvel em solventes orgânicos, e confere alta condutividade para as soluções em estudo. Na Figura 79 está representada a célula eletroquímica de vidro utilizada.

Os potenciais de varredura que melhor se adequaram às análises dos compostos foram -2,2 V até +1,4 V. A velocidade de varredura foi de 100 ou 200 mV s^{-1} . As análises foram efetuadas sob um fluxo de gás nitrogênio, mantido no interior da célula para

garantir a realização do estudo em atmosfera inerte. Antes de cada experimento, cada solução foi desaerada por aproximadamente 5 minutos com a passagem de gás nitrogênio.

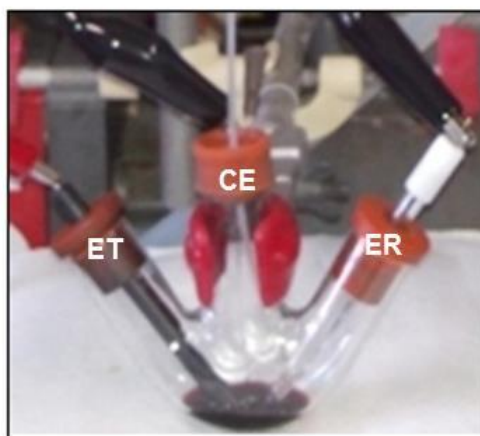


Figura 79: Representação esquemática da célula eletroquímica usada nas medidas voltamétricas. ER – eletrodo de referência (Ag/AgNO_3 - $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em solução de acetonitrila de TBAPF_6 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), ET – eletrodo de trabalho (ouro ou platina) e CE - contra eletrodo (platina).

2.1.3 – Espectroeletroquímica na região do UV-Visível

Os experimentos de espectroeletroquímica em solução foram realizados utilizando um sistema de 3 eletrodos com cela de quartzo de caminho óptico de $0,1 \text{ cm}$, como representado na Figura 80. Foi utilizado potenciostato Ivium CompactStat no modo cronoamperometria acoplado a um espectrofotômetro Agilent 8453.



Figura 80: Representação esquemática da célula espectroeletroquímica utilizada para análise dos espectros eletrônicos na região do UV-Vis. ER – eletrodo de referência (Ag/AgNO_3 - $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_3CN de TBAPF_6 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), ET – eletrodo de trabalho de platina e CE - contra eletrodo (platina).

As amostras em estudo foram diluídas com a solução de TBAPF_6 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em CH_2Cl_2 , com concentração de aproximadamente 10^{-4} - $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e colocada na célula, onde os eletrodos foram devidamente posicionados. A solução foi desaerada por 5

minutos com a passagem de nitrogênio. Antes de cada medida foi aplicado o potencial referente à medida por 30 segundos e os espectros eletrônicos registrados.

3 – Resultados e Discussão

3.1 – Voltametria cíclica e espectroeletroquímica na região do UV-Vis

3.1.1 – Voltametria cíclica das porfirinas base livre (H_2P1 e H_2P4)

Diclorometano foi escolhido como solvente devido a vários fatores, tais como: (a) grande solubilidade das porfirinas base livre, bem como das ferroporfirinas e manganês porfirinas e (b) alta estabilidade frente aos processos oxidativos que garante uma larga faixa de potencial catódico e anódico para investigar os picos de oxidação e redução destes compostos. Porém o diclorometano tem como desvantagem associada, seu baixo ponto de ebulição de 40 °C, o qual evapora facilmente da solução durante o borbulhamento com nitrogênio. Visando minimizar este inconveniente o gás inerte foi saturado com diclorometano antes de borbulhar na solução de interesse minimizando assim a evaporação do solvente.

O solvente dimetilformamida também foi investigado devido à elevada solubilidade de todos os compostos neste solvente, além do elevado ponto de ebulição que facilita o desenvolvimento do experimento, porém a janela de trabalho do solvente não permitiu a observação de todos os potenciais de oxidação e redução correspondentes aos compostos. No caso das porfirinas base livre, somente os picos na faixa de potencial catódica foram perfeitamente evidenciados (Figura não mostrada). Na faixa de potencial positivo somente um par de picos foi identificado (π -cátion - $P^{\bullet+}$) provavelmente em decorrência das correntes elevadas que ocorrem devido à oxidação da água para formar oxigênio, que impedem a visualização do segundo par de picos (π -dicátion - P^{2+}) [255]. Para o caso das ferroporfirinas em DMF não foi possível evidenciar todos os sinais na faixa de potencial catódica.

Os voltamogramas cíclicos dos ligantes H_2P1 e H_2P4 (Figura 81 e 82) em diclorometano mostram quatro processos redox. A diferença de potencial dos picos anódicos e catódicos, ΔE_p , está na faixa de 80 a 130 mV, coerente com transferências de elétrons quase-reversíveis e atribuídas à oxidação da porfirina seguida pela oxidação do π -cátion formado e a redução da porfirina, seguida pela redução do π -ânion formado (Figura 83) [246,263-264].

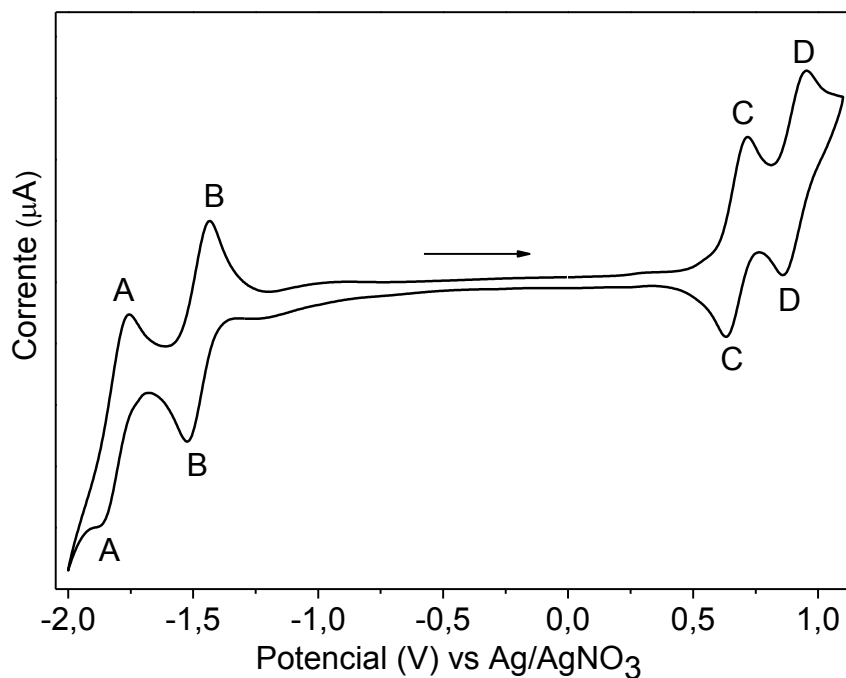


Figura 81: Voltamograma cíclico obtido para a porfirina base livre (H_2P1) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

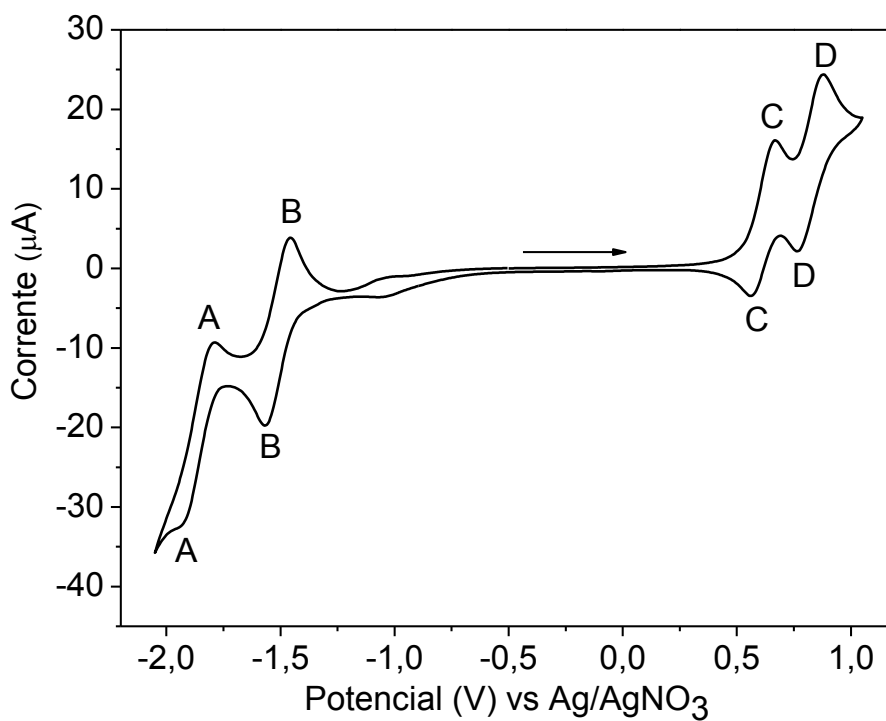


Figura 82: Voltamograma cíclico obtido para a porfirina base livre (H_2P4) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

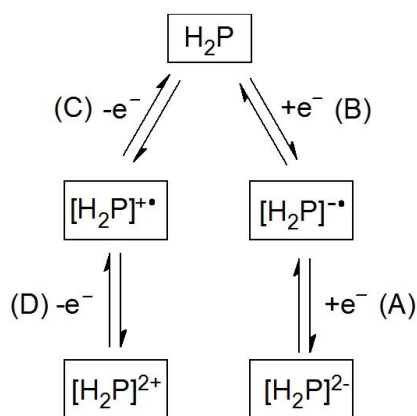


Figura 83: Processos eletroquímicos possíveis em porfirinas base livre (A) redução do π -ânion ao π -diânion; (B) redução do anel porfirínico ao π -ânion; (C) oxidação do anel porfirínico ao π -cátion e (D) oxidação do π -cátion ao π -dicátion [246].

As atribuições para cada processo redox são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Potenciais de oxidação e redução das porfirinas base livre **H₂P1** e **H₂P4** em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Picos	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	Atribuição
	(V vs Ag/AgNO ₃)				
	H ₂ P1		H ₂ P4		
A	-1,86	-1,75	-1,92	-1,79	Redução do π -ânion formado ao π -diânion
B	-1,52	-1,43	-1,56	-1,45	Redução do anel porfirínico ao π -ânion
C	+0,62	+0,72	+0,57	+0,66	Oxidação do anel porfirínico ao π -cátion
D	+0,80	+0,95	+0,77	+0,87	Oxidação do π -cátion formado ao π -dicátion

Tabela 16: $E_{1/2}$ medido para o processo redox das porfirinas **H₂P1** e **H₂P4** em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Porfirina	$E_{1/2}$ (V) vs Ag/AgNO ₃				$\Delta E_{1/2}$ (V)	Ref.
	A	B	C	D	C-B	
H₂P1	-1,80	-1,47	+0,67	+0,87	2,14	*
H₂P4	-1,85	-1,50	+0,61	+0,82	2,11	*
[H ₂ (TPP)]	-1,90	-1,55	+0,77	+1,19	2,32	*
[H ₂ (TPP)]	-2,02	-1,69	+0,53	+0,86	2,22	[263]
[H ₂ (TPP)]	-2,00	-1,61	+0,60	+0,93	2,21	[264]

(A–D) indica o processo redox: (A) π -ânion ao π -diânion; (B) porfirina ao π -ânion; (C) porfirina ao π -cátion e (D) π -cátion ao π -dicátion; * = este trabalho.

A Tabela 16 mostra que o $E_{1/2}$ dos processos de oxidação da **H₂P4** são aproximadamente 50 mV mais catódicos que o $E_{1/2}$ dos processos de oxidação da **H₂P1**, portanto **H₂P4** é mais facilmente oxidada que **H₂P1**. Esta diferença de comportamento sugere que o grupamento *para*-butóxi combinado ao grupamento *meta*-metóxi na **H₂P4** tem comportamento doador de densidade eletrônico mais efetivo que o grupamento acetal na **H₂P1**. Da mesma forma o $E_{1/2}$ do segundo processo de redução da **H₂P4** é 50 mV mais catódico que o da **H₂P1**. Logo, **H₂P4** é mais resistente à redução que a **H₂P1**. Este comportamento já é bem relatado na literatura, onde o potencial de oxidação desloca catodicamente quando grupos doadores de densidade eletrônica estão presentes e desloca anodicamente quando grupos receptores ou menos aceptores de elétrons estão presentes [265-266].

A diferença de potencial, $E_{1/2}$ **C-B**, para a formação de um π -cátion e π -ânion é uma boa estimativa da energia de separação entre o HOMO e o LUMO, sendo a separação na **H₂P4** menor que na **H₂P1** (Tabela 16) [263].

Paliteiro e Sobral [263] investigaram a voltametria cíclica da porfirina base livre [**H₂(TPP)**] nas mesmas condições desenvolvidas neste trabalho, a qual visivelmente mostra deslocamento catódico do $E_{1/2}$ no primeiro processo de oxidação de 140 e 80 mV em relação a **H₂P1** e **H₂P4**, respectivamente, e deslocamento catódico do $E_{1/2}$ no primeiro processo de redução de aproximadamente 200 mV, o que gera o $\Delta E_{1/2}$ de 2,22 V (gap HOMO-LUMO) e consequentemente [**H₂(TPP)**] é ligeiramente mais resistente à oxidação que **H₂P1** e um pouco mais resistente que **H₂P4**.

Inisan e colaboradores [264] investigaram o voltamograma cíclico da [**H₂(TPP)**] em benzonitrila a qual sofreu dois processos oxidativos e dois redutivos provenientes da formação de radicais catiônicos e aniônicos, com $\Delta E_{1/2}$ (V) C-B de 2,21 V.

3.1.2 – Espectroeletróquímica das porfirinas base livre (**H₂P1** e **H₂P4**)

A espectroeletróquímica na região do UV-Vis foi realizada varrendo-se toda a faixa de potencial de oxidação e redução utilizada na voltametria cíclica, incluindo os potenciais onde se esperava maior variação no espectro eletrônico, que são os potenciais onde se observam os picos anódicos e catódicos. Porém, somente os potenciais que mostraram maior variação no espectro eletrônico serão mostrados de forma facilitar a visualização das alterações espectrais.

Os espectros eletrônicos das porfirinas base livre (Figura 84) mostram a banda Soret na região do ultravioleta próximo, em 422 e 424 nm para **H₂P1** e **H₂P4**, respectivamente e as quatro bandas Q (Q1-Q4) na região do visível do espectro, em 516,

552, 592 e 648 nm para **H₂P1** e em 518, 556, 594 e 652 nm para **H₂P4** [23]. Estas bandas ocorrem devido às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel porfirínico [21,23,27].

Os espectros eletrônicos das porfirinas base livre sem aplicar potencial (Figura 84) mostram que a banda Soret assim como as bandas Q (Q1-Q4) de **H₂P4** sofrem um pequeno deslocamento de aproximadamente 2-3 nm para a região do vermelho em relação a **H₂P1**, o que corrobora a análise de voltametria cíclica (Figura 81 e 82), ou seja, a separação HOMO-LUMO é menor na porfirina **H₂P4**.

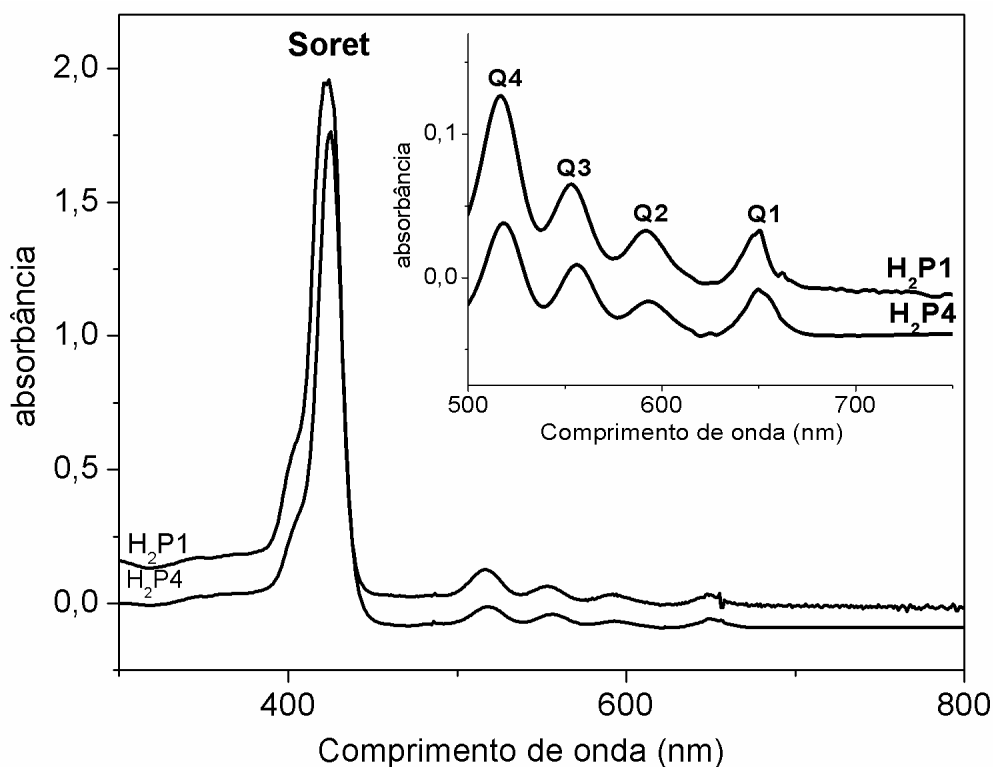


Figura 84: Espectro eletrônico na região do UV-Vis das porfirinas base livre (**H₂P1** e **H₂P4**) sem aplicar potencial. A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 750 nm dos mesmos espectros.

Efetuar a oxidação dos sistemas porfirínicos consiste em remover elétrons do orbital HOMO, enquanto que a redução resulta da adição de elétrons ao orbital LUMO. Como a banda Soret resulta da transição eletrônica do orbital HOMO para o LUMO, os processos redox que envolvem o anel porfirínico alteram significativamente o espectro eletrônico [246].

Na espectroeletroquímica dos ligantes **H₂P1** e **H₂P4** realizada em potenciais positivos, entre + 0,01 V e + 1,0 V, foi evidenciada a mudança na cor da solução de púrpura para verde (Figura 85), além dos espectros eletrônicos (Figura 86 e 87) mostrarem que ocorre a oxidação dos macrociclos para formar os correspondentes π -cátions, onde se observa o decaimento na intensidade da banda Soret em

aproximadamente 420 nm e o aparecimento de uma nova banda em 460 nm, que ganha intensidade com o aumento do potencial. Observa-se ainda que as bandas Q2-Q4 do π -cátion diminuem de intensidade com o aumento do potencial, mas os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ são os mesmos, até o completo desaparecimento. Por outro lado, observa-se um aumento na intensidade da banda Q1, que se desloca de 47 e 49 nm para a região do vermelho para **H₂P1** e **H₂P4**, respectivamente.

Paliteiro e Sobral [263] observaram um deslocamento batocrômico de 9 nm na banda Q1 da porfirina base livre [**H₂(TPP)**] nas mesmas condições desenvolvidas neste trabalho. Observou-se o decaimento na intensidade da banda Soret em aproximadamente 416 nm, ao mesmo tempo em que surge uma banda nova em 436 nm, o desaparecimento das bandas Q2-Q4 e o descolamento da banda Q1 para 654 nm.

O deslocamento da banda para o vermelho indica que há uma maior estabilização do orbital LUMO em relação ao HOMO e este efeito é mais pronunciado na ordem [**H₂(TPP)**] (9 nm) < **H₂P1** (47 nm) < **H₂P4** (49 nm). No caso das tetraalquilporfirinas ([**H₂(TAP)**]) descritas por Paliteiro e Sobral, o efeito observado foi contrário e há uma maior estabilização do orbital HOMO em relação ao LUMO com a oxidação e formação do monocátion radical **TAP^{•+}**, evidenciado pelo deslocamento hipsocrômico de 20 a 25 nm. Este comportamento contrário pode ser relacionado à fuga da planaridade do anel tetraalquilporfirínico se comparado às porfirinas analisadas neste trabalho.

Stone e Fleischer [267] ao avaliar o espectro eletrônico da [**H₂(TPP)**] que mostrou o mesmo comportamento que **H₂P1** e **H₂P4** na oxidação, bem como a mudança de cor da solução, atribuíram o resultado à formação de uma espécie dicatiônica, que resulta da oxidação de dois elétrons do anel porfirínico.



Figura 85: Porfirina base livre **H₂P1** após aplicar potencial positivo.

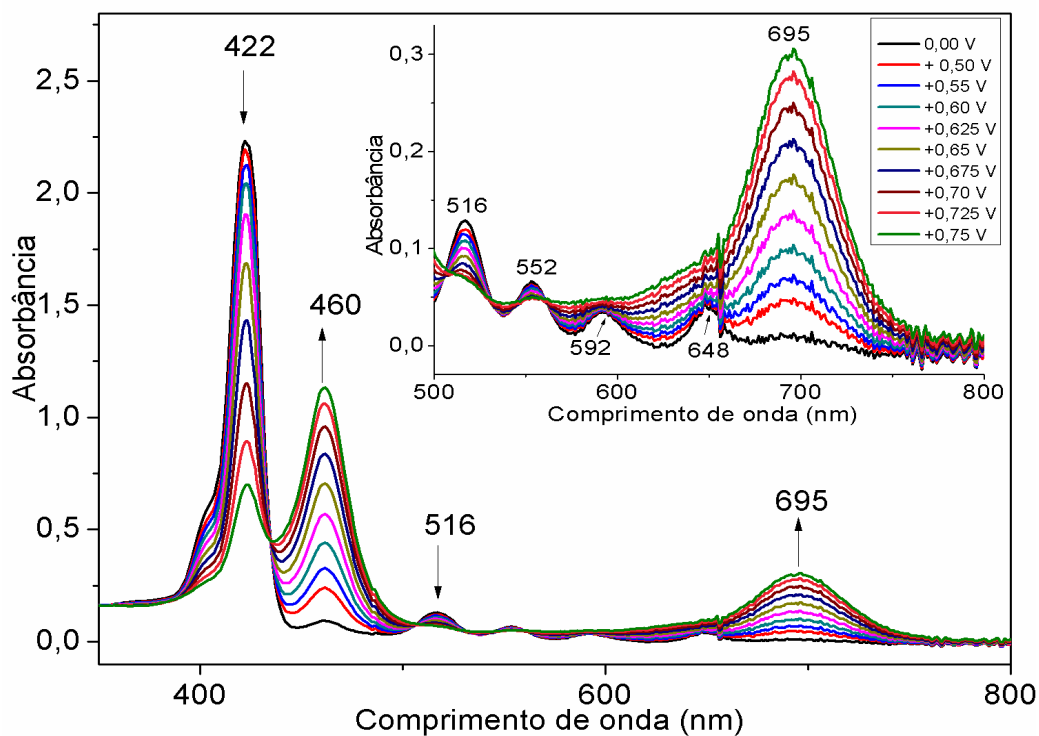


Figura 86: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da porfirina base livre (H_2P1) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.

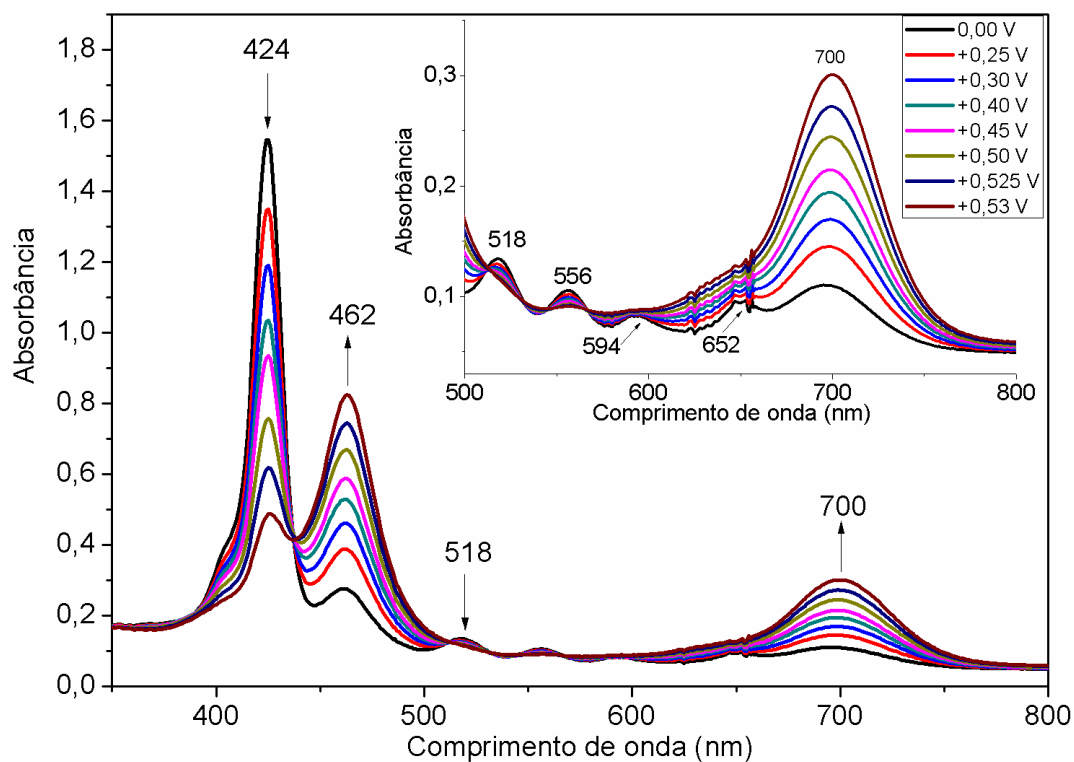


Figura 87: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da porfirina base livre (H_2P4) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.

A presença de quatro pontos isobésticos bem definidos pode ser visto na oxidação de **H₂P1** (Figura 86) e **H₂P4** (Figura 87) o que sugere a presença de mais de uma espécie química em solução [264,268].

A espectroeletroquímica dos ligantes **H₂P1** e **H₂P4** em potenciais negativos, entre - 0,25 V e - 2,0 V (Figura 88 e 89), mostra que ocorre a redução dos macrociclos para formar os correspondentes π -ânions ($P^{\bullet-}$ e P^{2-}), onde se observa comportamento semelhante ao da oxidação, porém mais lento, com o decaimento na intensidade da banda Soret em aproximadamente 420 nm, a qual se torna um ombro de uma nova banda que surge em 460 nm, que ganha intensidade com o aumento do potencial. Observa-se ainda que as bandas Q2-Q4 do π -ânion relativamente àquela das porfirinas originais diminuem de intensidade com o aumento do potencial, com deslocamento do $\lambda_{\text{máx}}$ das bandas Q2 e Q3 de 7 e 5 nm para o azul na **H₂P1** e de 10 e 8 nm na **H₂P4**. Por outro lado, observa-se um aumento na intensidade da banda Q1, que se desloca de 46 e 42 nm para a região do vermelho para **H₂P1** e **H₂P4**, respectivamente. Observou-se ainda a mudança de cor da solução de púrpura para verde.

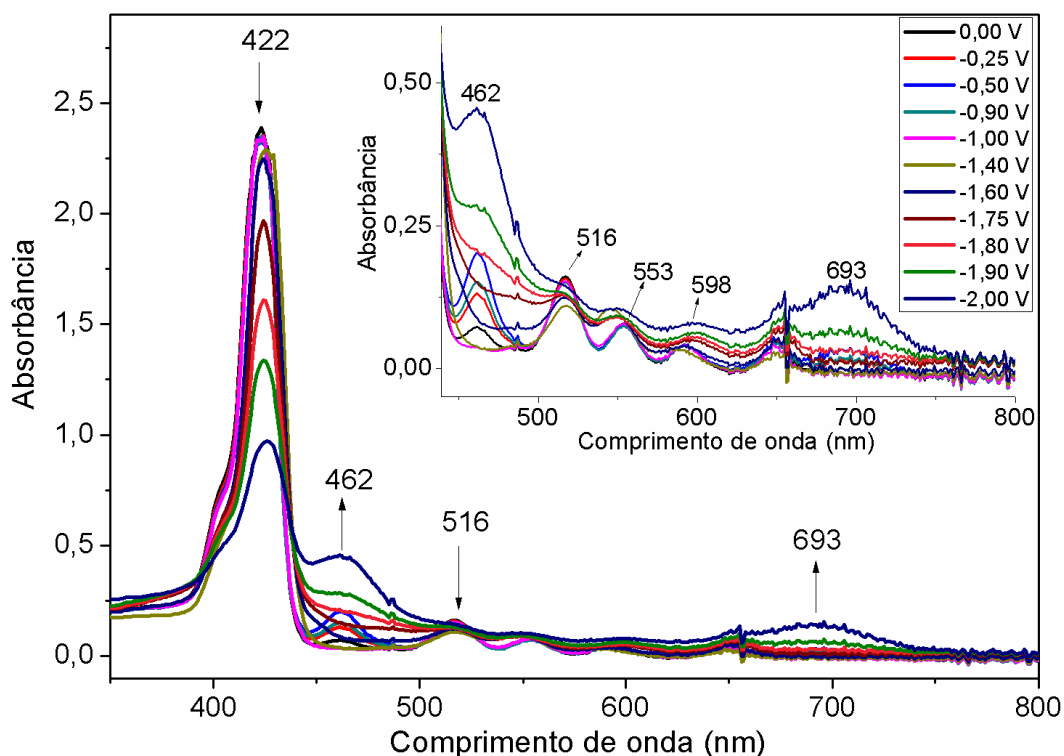


Figura 88: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da porfirina base livre (**H₂P1**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.

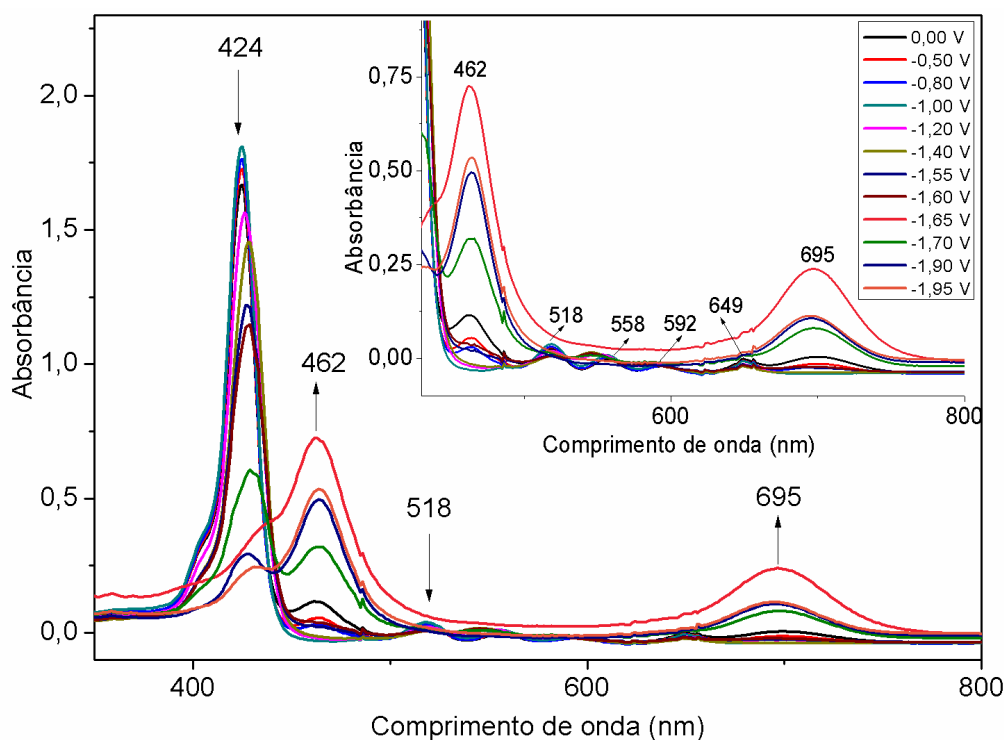


Figura 89: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da porfirina base livre (**H₂P4**) em CH₂Cl₂. A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 800 nm dos mesmos espectros.

O espectro eletrônico obtido a partir da redução das porfirinas base livre (**H₂P1** e **H₂P4**) associado com a mudança na cor da solução de púrpura para verde pode ser atribuída a espécies aniônicas geradas a partir da redução do macrociclo como já relatado na literatura [269].

As reações eletroquímicas que ocorrem no eletrodo envolvendo o sistema π -conjugado do anel porfirínico normalmente são reversíveis e estáveis no tempo de escala das medidas na voltametria cíclica, porém a espécie eletrogerada mostra um diferente grau de estabilidade na sua forma iônica dependendo do macrociclo, que pode ou não sofrer reações químicas após oxidação ou redução, em alguns casos levando a irreversibilidade dos processos de transferência eletrônica envolvidos (Figura 90) [246,264].

Sendo assim na voltametria cíclica os processos mostraram-se reversíveis, pois foi realizada a varredura a 100 ou 200 mV s⁻¹ numa faixa de potencial, passando rapidamente por cada potencial, enquanto que na espectroeletroquímica é aplicado um potencial que permanece por 30 s e depois se registra o espectro. Sendo assim, mantendo-se por um tempo maior as porfirinas sob um determinado potencial torna os processos de transferência eletrônica irreversíveis, pois ao retornar ao potencial inicial de +0,01 V (Figura não mostrada), as bandas e intensidades não voltam à situação original.

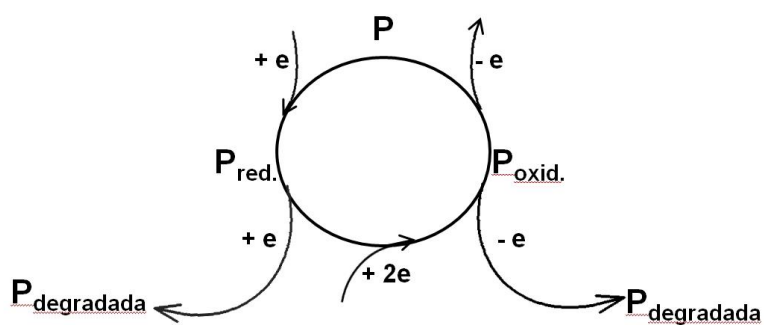


Figura 90: Representação esquemática de possíveis reações químicas que podem levar a irreversibilidade dos processos de transferência eletrônica.

3.1.3 – Voltametria cíclica das manganês porfirinas (MnP1 e MnP4)

A metaloporfirina **Mn^{III}P1** (Figura 91) é eletroquimicamente reduzida em três processos redox monoelétrônicos quase-reversíveis. A primeira etapa envolve a redução de Mn(III) a Mn(II). A adição de elétrons subsequentes leva à formação do π -ânion radical $\text{Mn}^{\text{II}}\text{P1}^{\bullet-}$ e do π -diânion $\text{Mn}^{\text{II}}\text{P1}^{2-}$. Na varredura anódica, o íon metálico é reoxidado a Mn(III) e o macrociclo oxidado ao π -cátion radical $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P1}^{\bullet+}$ e ao π -dicátion $\text{Mn}^{\text{III}}\text{P1}^{2+}$, como mostra a Figura 92 [246,270-271].

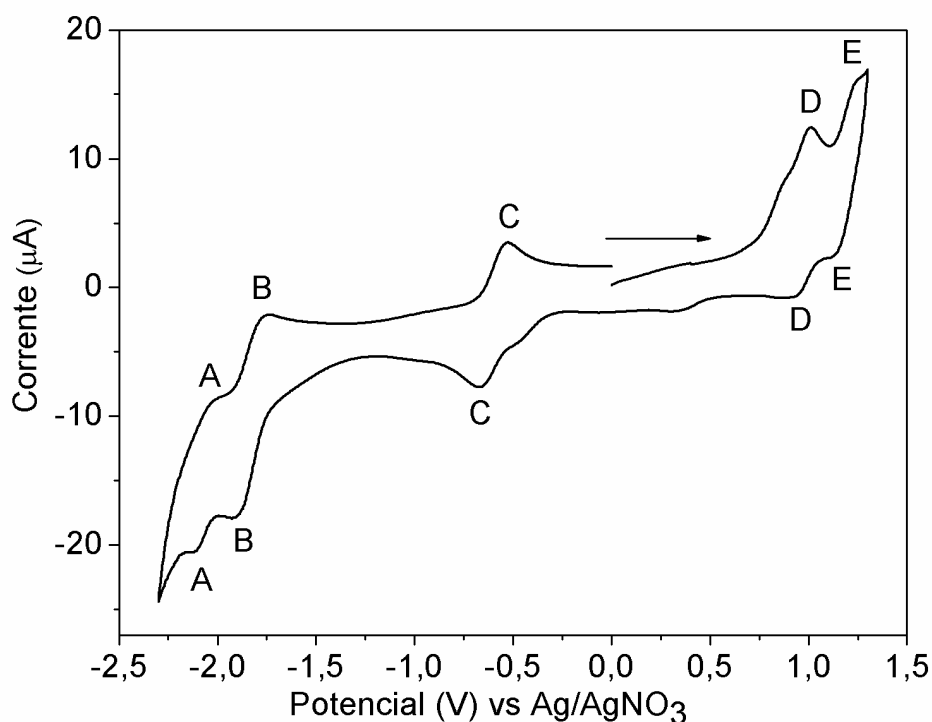


Figura 91: Voltamograma cíclico obtido para a manganês porfirina (**MnP1**) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

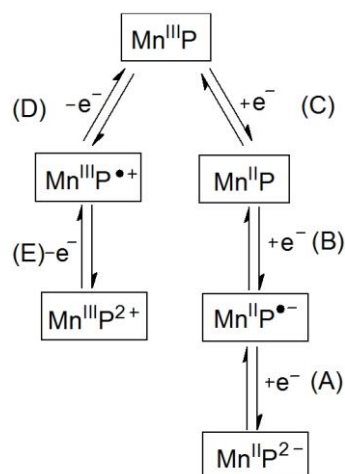


Figura 92: Processos eletroquímicos em manganês porfirinas (A) redução do π -ânion ao π -diânion; (B) redução do anel porfirínico ao π -ânion; (C) par redox $\text{Mn}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$; (D) oxidação do anel porfirínico ao π -cátion e (E) oxidação do π -cátion ao π -dicátion.

A metaloporfirina **MnP4** (Figura 93) apresenta três processos redox quase reversíveis, dois nos extremos de potencial e envolvendo o sistema π -conjugado do macrociclo porfirínico, onde na oxidação leva a formação do π -cátion e na redução a formação do π -ânion, além do processo redutivo com $E_{1/2} = -0,64$ V atribuído ao par redox $\text{Mn}^{\text{III}} \leftrightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ [246]. O segundo processo de oxidação e o segundo de redução não foram visualizados, pois estão fora do intervalo útil de potencial do solvente, não sendo possível observá-los. Neste caso, a baixa concentração da amostra também dificultou a condução do experimento.

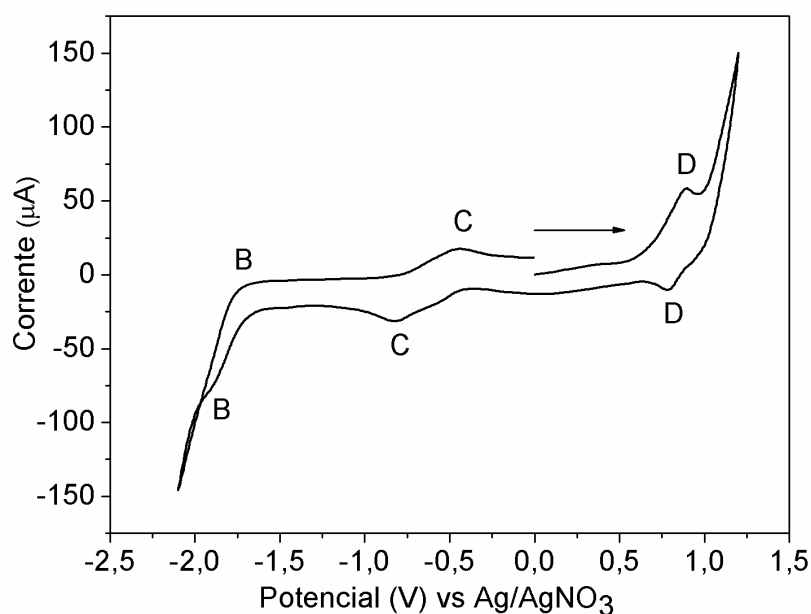


Figura 93: Voltamograma cíclico obtido para a manganês porfirina (**MnP4**) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

Bruice e Arasasingham [271] observaram que a oxidação da metaloporfirina $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMP})]\text{Cl}$ leva a formação de $\text{Mn}(\text{III})$ porfirina π -cátion e π -dicátion quando o contra íon é o cloreto, porém ao trocar Cl^- por OH^- a oxidação é direcionada ao metal primeiramente, conduzindo à formação do complexo oxo $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(\text{TMP})$.

As atribuições para cada processo redox são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17: Potenciais de oxidação e de redução das MP (**MnP1** e **MnP4**) em solução 0,1 mol L^{-1} de TBAPF_6 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Picos	E_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	E_{pa}	Atribuição
	(V vs Ag/AgNO ₃)				
	MnP1		MnP4		
A	-2,11	-2,03	-	-	Redução do π -ânion formado ao π -diânion
B	-1,89	-1,77	~ -1,7	~ -1,9	Redução do anel porfirínico ao π -ânion
C	-0,67	-0,54	-0,45	-0,82	Par redox $Mn^{III} \leftrightarrow Mn^{II}$
D	+0,95	+1,01	+0,88	+0,78	Oxidação do anel porfirínico ao π -cátion
E	+1,13	+1,25	-	-	Oxidação do π -cátion formado ao π -dicátion

Tabela 18: $E_{1/2}$ medido para o processo redox das MP (**MnP1** e **MnP4**) em solução 0,1 mol L^{-1} de TBAPF_6 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

MP	$E_{1/2}(\text{V})$ vs Ag/AgNO_3				
	A	B	C	D	E
MnP1	-2,07	-1,83	-0,61	+0,98	+1,19
MnP4	-	-1,81	-0,64	+0,83	-
H₂P1	-1,81	-1,51	-	+0,69	+0,92
H₂P4	-1,85	-1,50	-	+0,61	+0,82

(A–E) indica o processo redox: (A) π -ânion ao π -diânion; (B) porfirina ao π -ânion; (C) par redox $\text{Mn}^{\text{III}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$; (D) porfirina ao π -cátion e (E) π -cátion ao π -dicátion.

Observa-se na Tabela 18 que o $E_{1/2}$ do primeiro processo de oxidação da **MnP4** é 150 mV mais catódico que o $E_{1/2}$ da **MnP1**, sendo assim **MnP4** é mais facilmente oxidada que **MnP1**.

Avaliando-se que na oxidação **MnP4** mostrou o mesmo comportamento da **H₂P4**, porém com maior deslocamento catódico em relação a **MnP1**, provavelmente o $E_{1/2}$ do segundo processo de redução da **MnP4** seria mais catódico que da **MnP1**, ou seja está fora da faixa eletroquímica do solvente o que explica não ser observado o segundo processo redutivo no voltamograma.

Kelly e Kadish [272] observaram para $[Mn(TPP)]Cl$ $E_{1/2} = -0,56$ V vs $Ag/AgNO_3$ correspondente ao primeiro potencial de redução, centrado no metal, e $E_{1/2} = +0,87$ V correspondente ao primeiro processo de oxidação do sistema π conjugado do macrociclo quando utilizado diclorometano como solvente. O deslocamento anódico do potencial referente ao par redox $Mn^{III} \leftrightarrow Mn^{II}$ da $[Mn(TPP)]Cl$ em relação a **MnP1** (contra íon acetato) e **MnP4** (contra íon cloreto) mostra que $[Mn(TPP)]Cl$ é reduzida com maior facilidade que **MnP1** e **MnP4**, ao mesmo tempo em que mostra uma pequena resistência à oxidação em relação a **MnP4**, porém menor resistência à oxidação que a **MnP1**.

Phillippi e colaboradores [265] relataram o primeiro processo de oxidação envolvendo $[Mn(TPP)]Cl$ em diclorometano em + 0,79 V vs $Ag/AgNO_3$, com um pequeno deslocamento catódico em relação à **MnP4**, e um deslocamento catódico maior em relação à **MnP1** mostrando a menor resistência da $[Mn(TPP)]Cl$ à oxidação.

3.1.4 – Espectroeletroquímica das manganês porfirinas (**MnP1** e **MnP4**)

Após metalação das porfirinas base livre **H₂P1** e **H₂P4** com íons de manganês (III) observa-se a redução do número de bandas Q de quatro para três, em 527 nm, 576 nm e 610 nm para **MnP1** e em 529 nm, 575 nm e 619 nm para **MnP4**. Além disso, a banda Soret desloca-se para maior comprimento de onda, de aproximadamente 420 nm para 478 e 480 nm para **MnP1** e **MnP4**, respectivamente [23,27,79,144].

Em metaloporfirinas em geral a transição que dá origem à banda Soret normalmente não é muito perturbada com o processo de metalação, ou seja, os orbitais d provenientes do metal de transição interagem fracamente com os orbitais π da porfirina, porém porfirinas de manganês são exceções a esta regra. Em decorrência do raio iônico adequado (60 pm), cátions de $Mn(III)$ se encaixam perfeitamente na cavidade do anel porfirínico. Assim, os orbitais d_{xz} e d_{yz} do metal, são adequados em energia e simetria para interagir com o orbital e_g^* (π) da porfirina, causando uma sobreposição favorável, como mostra a Figura 94 [144-145,273-274]. Em consequência, a deslocalização de elétrons diminui as repulsões intereletrônicas e conseqüentemente estabiliza o estado

fundamental do complexo formado. O efeito se estende por todo o conjunto de orbitais levando a alteração do espectro eletrônico na região no UV-Vis da manganês porfirina, onde ocorre o deslocamento da banda Soret para uma região de menor energia e maior comprimento de onda [144-145].

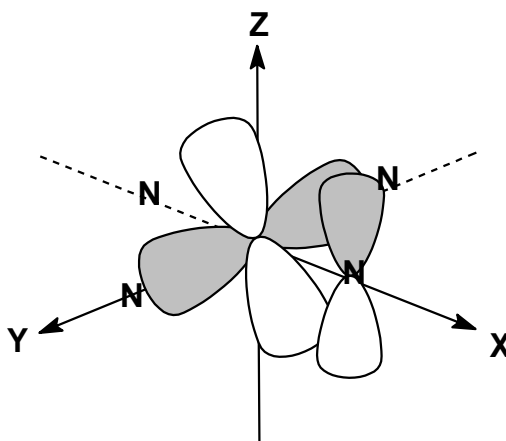


Figura 94: Representação da sobreposição dos orbitais d_{xz} do Mn(III) e e_g^* (π) da porfirina.

As bandas na região de 300-400 nm são atribuídas a uma transição eletrônica de transferência de carga ligante \rightarrow metal (TCLM), $a_{1u}(\pi)$, $a_{2u}(\pi) \rightarrow e_g(d\pi)$. Além destas, são observadas bandas de baixa intensidade, na região do vermelho, entre 700 e 800 nm de mesma atribuição (TCLM), típico do espectro de manganês (III) porfirinas [144,275].

A espectroeletróquímica das metaloporfirinas **MnP1** e **MnP4**, quando realizada em potenciais positivos, entre + 0,01 V e + 1,3 V (Figura 95 e 96), mostra o decaimento na intensidade da banda Soret em aproximadamente 480 nm e o decaimento das bandas de transferência de carga ligante metal (TCLM) na região de 300-400 nm. Observa-se ainda um leve aumento na intensidade das bandas Q, além do surgimento de novas bandas na região do infravermelho em 830 e 928 nm para **MnP1** e em 839 nm para **MnP4**, que ganham intensidade com o aumento do potencial.

O primeiro processo de oxidação pode ser atribuído à formação da espécie Mn(III) porfirina π -cátion, e o segundo a formação da espécie Mn(III) porfirina π -dicátion, pois o espectro eletrônico manteve as características espectrais de Mn(III) porfirinas [246,270-271].

Bruice e Arasasingham [271] atribuíram o primeiro processo de oxidação da $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMP})]\text{Cl}$ à formação da manganês (III) porfirina π -cátion, $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMP})]\text{Cl}^{\bullet+}$, porém quando o contra íon cloreto foi trocado por OH^- , o primeiro potencial de oxidação é centrado no metal levando a espécie oxo $[\text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}(\text{TMP})]$, que exibe banda Soret a 424 nm.

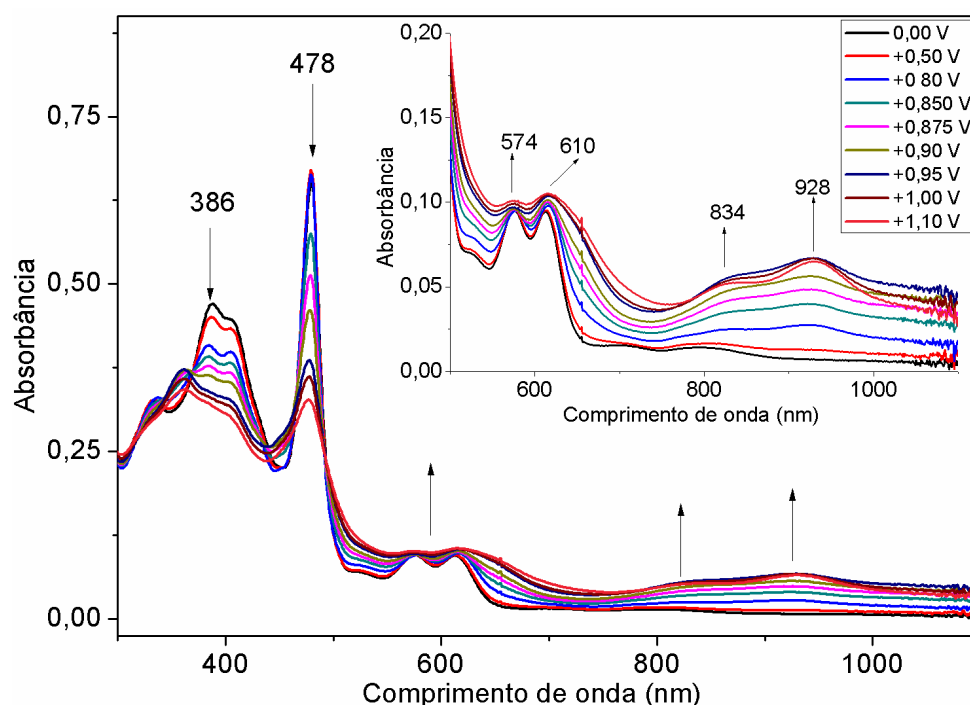


Figura 95: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da manganês porfirina (**MnP1**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1100 nm dos mesmos espectros.

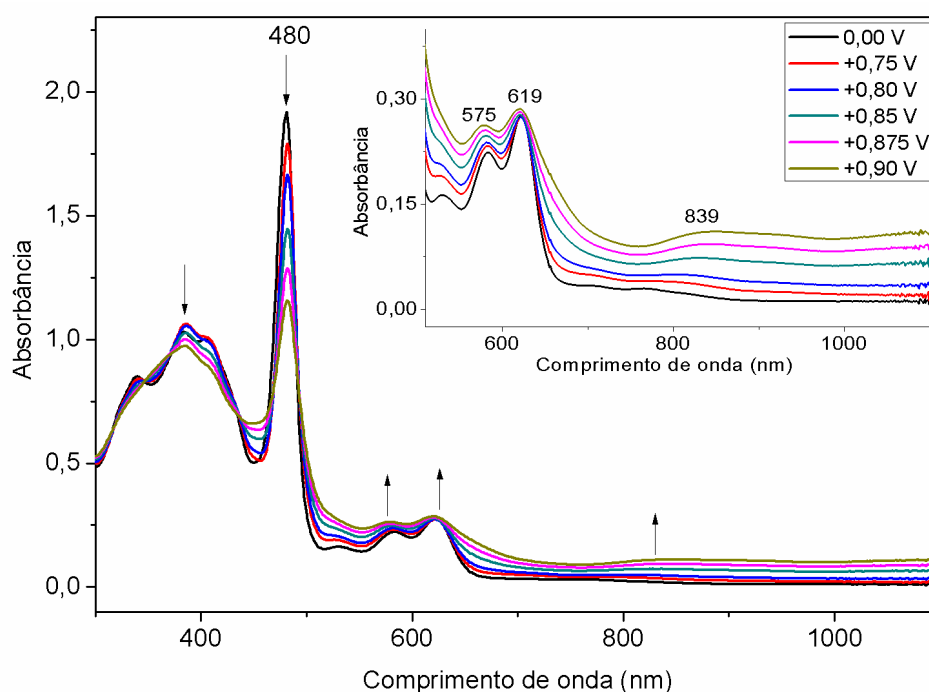


Figura 96: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação manganês porfirina (**MnP4**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1100 nm dos mesmos espectros.

Mu e Schultz [276] analisaram a metaloporfirina $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})]\text{Cl}$ e observaram dois processos oxidativos, e atribuíram o primeiro processo à formação da espécie $\text{Mn}(\text{III})$

porfirina π -cátion, onde o espectro eletrônico mostra a diminuição significativa da banda Soret e o segundo processo a formação da espécie Mn(III) porfirina π -dicátion, mostrando mesmo perfil espectral que **MnP1** e **MnP4**, com a banda Soret em aproximadamente 470 nm.

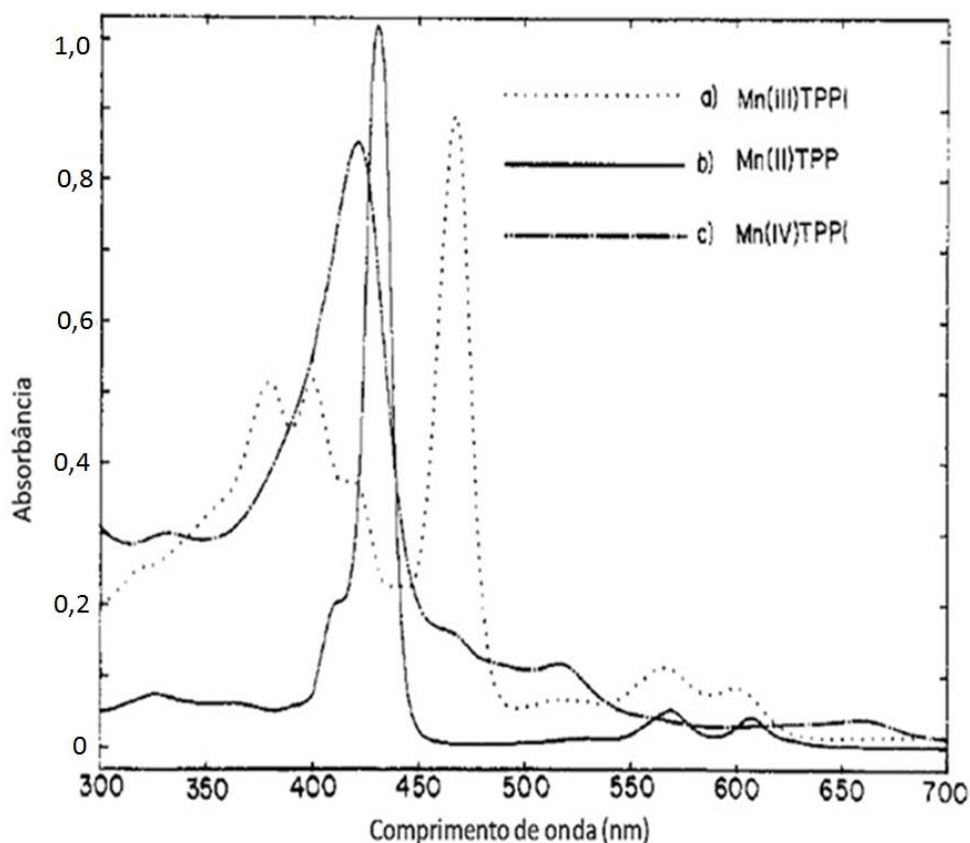


Figura 97: Espectro eletrônico de manganês porfirina nos estados de oxidação (II), (III) e (IV) (Figura retirada do artigo [277]).

Camenzind e colaboradores [277] reportaram que a $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{TPP})(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{N}_3^-$ e NCO^-) exibiram banda Soret distintas a 416 e 420 nm, enquanto que os análogos Mn^{III} mostraram bandas a 484 e 474 nm. A Figura 97 obtida pelos autores mostra o espectro eletrônico com manganês porfirinas nos estados de oxidação (II), (III) e (IV). Estes resultados fortemente sugerem que os processos de oxidação observados para **MnP1** e **MnP4** não envolvem a formação de espécies Mn^{IV} .

Os espectros eletrônicos das **MnP1** e **MnP4** são característicos de Mn(III) porfirinas e sugere, portanto, que o processo de oxidação está exclusivamente centrado no sistema π -conjugado da porfirina.

A espectroeletroquímica das metaloporfirinas **MnP1** e **MnP4**, quando realizada em potenciais negativos, entre - 0,01 V e - 2,2 V (Figura 98 e 99), não mostrou alteração significativa nas bandas Q, porém observa-se que a medida em que o potencial fica mais negativo, a banda Soret desloca-se de 480 para 444 nm, ao mesmo tempo em que as

bandas características de transferência de carga ligante metal (TCLM) na região de 300-400 nm têm suas intensidades diminuídas. Esta mudança no espectro eletrônico tem várias contribuições: a) a redução do Mn(III) para Mn(II), b) da formação de Mn(II) porfirina π -ânion radical ($P^{\bullet-}$) e π -diânion (P^{2-}) e c) a redução aumenta as repulsões intereletrônicas que é acompanhada do aumento da energia do orbital LUMO, explicando o deslocamento das bandas para a região do azul do espectro [275,277-278].

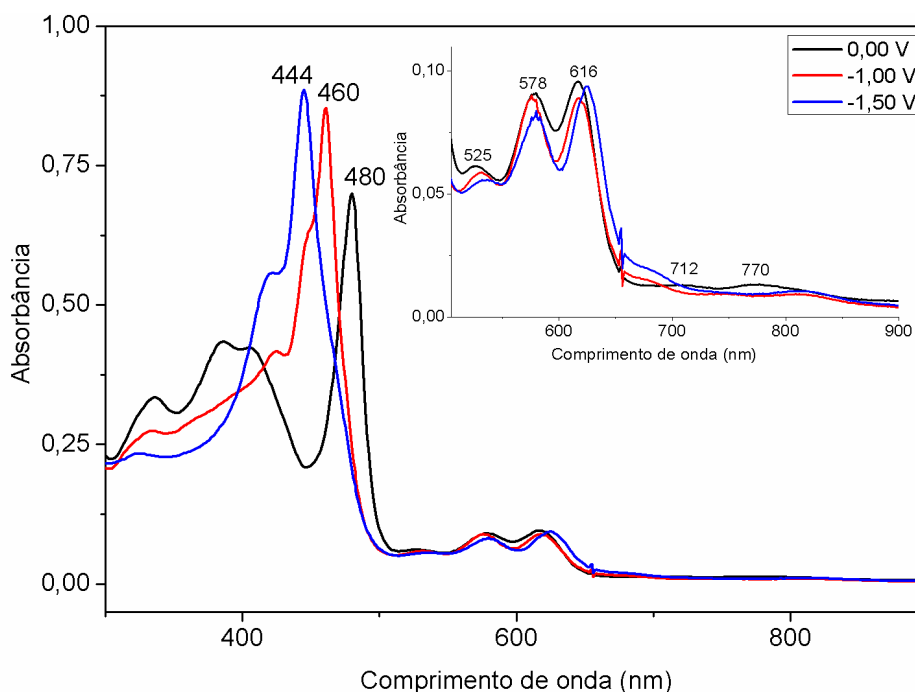


Figura 98: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da manganês porfirina (**MnP1**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 900 nm dos mesmos espectros.

Bruice e Arasasingham [271] observaram comportamento similar para a metaloporfirina $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TMP})]\text{Cl}$ com deslocamento da banda Soret de 477 nm para 445 nm e 437 nm e atribuíram aos mesmos processos.

Balahura e Kirby [278] observaram que as MP $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TCPP})]\text{Ac}$ e $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{T4MPyP})]\text{Ac}$ após sofrerem redução as respectivas Mn(II) porfirinas mostram deslocamento da banda Soret para o azul de 468 para 448 e de 462 para 448 nm, respectivamente. Esta análise corrobora a análise feita para **MnP1** e **MnP4** pela posição da banda Soret para Mn(II) porfirinas, uma vez que estas mostram estruturas muito similares.

Mu e Schultz [276] ao analisar a MP $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{TPP})]\text{Cl}$ também atribuem que o processo centrado no metal corresponde a formação da espécie $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{TPP})]\text{Cl}$, uma vez que o espectro eletrônico da espécie exibe uma banda em 444 nm.

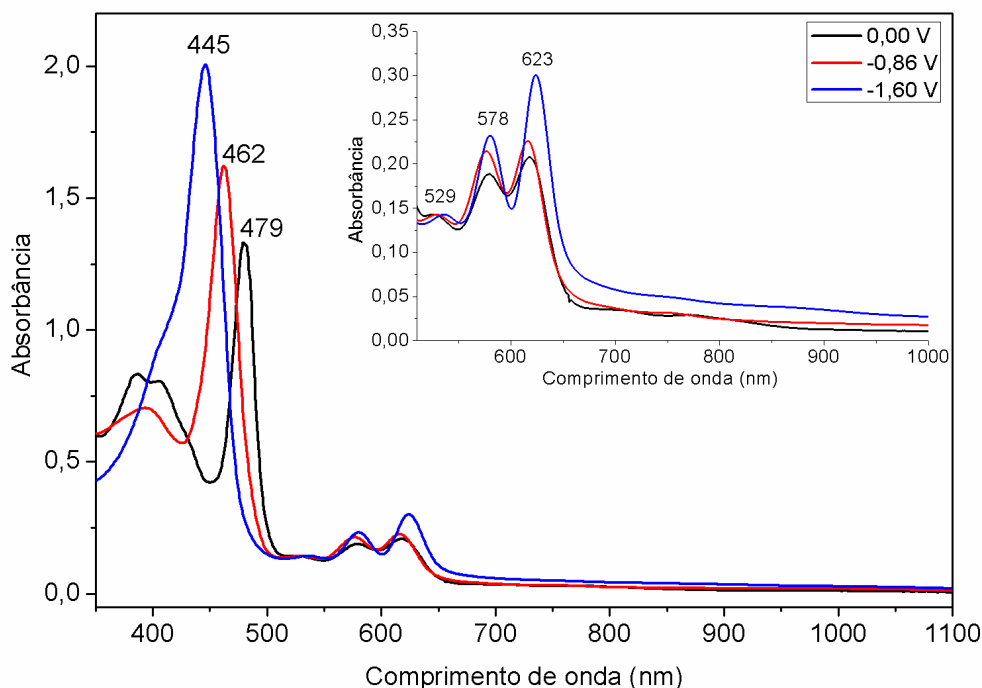


Figura 99: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da manganês porfirina (**MnP4**) em CH₂Cl₂. A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.

Boucher e Garber [270] observaram para diversas porfirinas, incluindo [Mn(TPP)]Cl três processos redutivos monoelétrônicos o primeiro atribuído a redução do metal, Mn(III) → Mn(II), o segundo e o terceiro a redução do macrociclo porfirínico. O mesmo foi relatado por Kelly e Kadish [272] utilizando [Mn(TPP)]Cl.

Na oxidação foi observado tanto para **MnP1** (Figura 95) quanto para **MnP4** (Figura 96) bandas características de Mn(III) porfirina na região de 470 nm, além das bandas de transferência de carga ligante metal, presentes somente em Mn(III) porfirinas, confirmando que os processos oxidativos são decorrentes da oxidação do sistema conjugado do anel porfirínico.

Na redução foi observado tanto para **MnP1** (Figura 98) quanto para **MnP4** (Figura 99) que a banda Soret na região de 440 nm, bem como as bandas Q (em aproximadamente 580 e 620 nm) das espécies formadas mostram perfil característico de Mn(II) porfirinas.

3.1.5 – Voltametria cíclica das ferroporfirinas (FeP1 e FeP4)

As metaloporfirinas **FeP1** e **FeP4** (Figura 100 e 101) mostram dois processos oxidativos e três redutivos quase-reversíveis e bem definidos. Os processos oxidativos podem ser atribuídos ao sistema π conjugado do anel porfirínico, onde o primeiro envolve

a formação do π -cátion Fe(III) porfirina e o segundo envolve a formação do π -dicátion Fe(III) porfirina. Dos processos redutivos o primeiro processo envolve o par redox Fe(III) \rightarrow Fe(II), o segundo processo pode ser atribuído à redução do sistema π -conjugado do macrociclo levando a formação do radical π -ânion, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}^{\bullet-}$ e o terceiro a formação do radical π -diânion, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{P}^{2\bullet-}$ [246]. Porém, os três processos redutivos também podem ser atribuídos a: 1º) par redox Fe(III) \rightarrow Fe(II); 2º) par redox Fe(II) \rightarrow Fe(I) $^-$; 3º) formação do radical π -ânion $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}^{\bullet-}$, como mostra a Figura 102 [246].

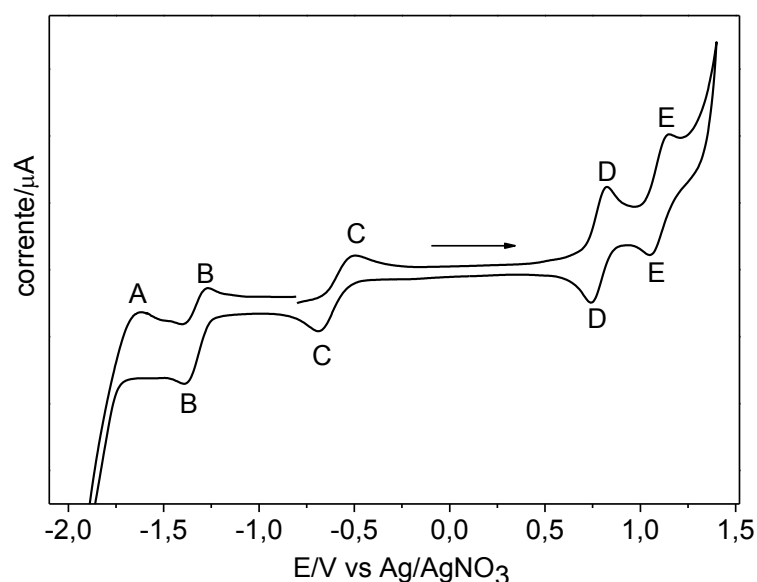


Figura 100: Voltamograma cíclico obtido para a ferroporfirina (**FeP1**) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

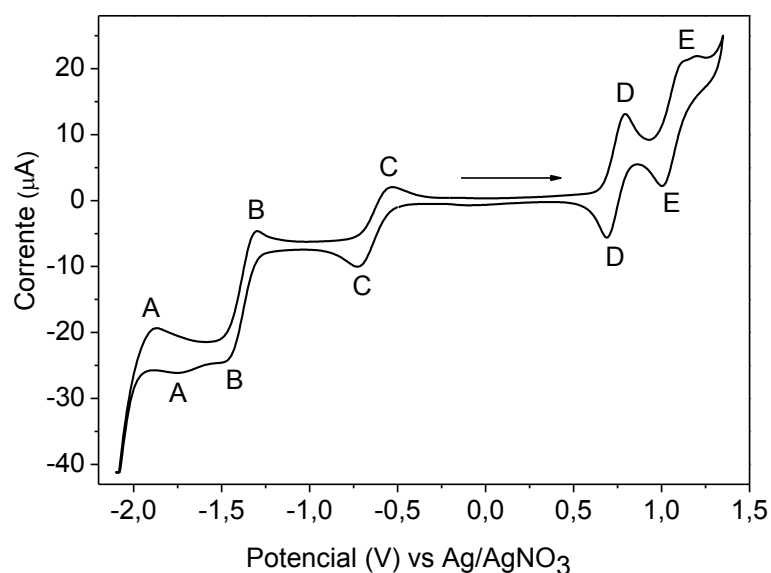


Figura 101: Voltamograma cíclico obtido para a ferroporfirina (**FeP4**) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

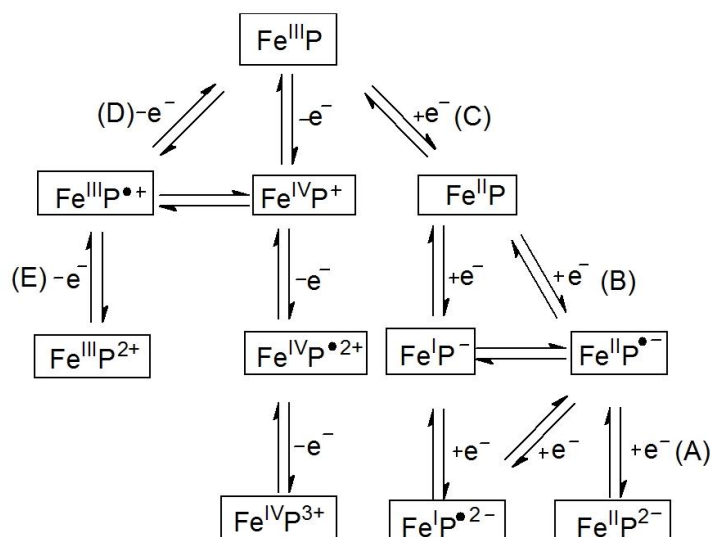


Figura 102: Processos eletroquímicos possíveis em ferroporfirinas.

Kadish e colaboradores relatam que porfirinas como a $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{X}$ [246] apresentam um voltamograma que envolve três processos redutivos e dois processos oxidativos, sendo que quando o ligante axial da ferroporfirina é um cloreto a conversão $\text{Fe}(\text{III})$ a $\text{Fe}(\text{II})$ mostra pico na faixa de - 0,77 V.

As atribuições para cada processo redox são apresentadas na Tabela 19.

Tabela 19: Potenciais de oxidação e redução das MP (**FeP1** e **FeP4**) em solução 0,1 mol L^{-1} de TBAPF_6 em CH_2Cl_2 . Velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Picos	E _{pc}	E _{pa}	E _{pc}	E _{pa}	Atribuição
	(V vs Ag/AgNO ₃)				
	FeP1	FeP4			
A	-	-1,62	~-1,74	-1,87	Redução do π-ânion formado ao π-diânion
B	-1,40	-1,27	-1,48	-1,30	Redução do anel porfirínico ao π-ânion
C	-0,68	-0,51	-0,72	-0,53	Par redox Fe ^{III} → Fe ^{II}
D	+0,74	+0,83	+1,00	+1,14	Oxidação do anel porfirínico ao π-cátion
E	+1,05	+1,15	+0,68	+0,78	Oxidação do π-cátion formado ao π-dicátion

A Tabela 20 mostra que os $E_{1/2}$ dos processos de oxidação centrados no anel porfirínico (**D** e **E**) da **FeP4** são 370 mV e 500 mV, respectivamente, mais catódicos que o $E_{1/2}$ da **FeP1** e portanto **FeP4** é mais facilmente oxidada que **FeP1**. Da mesma forma, os $E_{1/2}$ dos processos de redução da **FeP4** (**B** e **A**) são 190 e 60 mV, respectivamente, mais catódicos que da **FeP1**. Logo, **FeP4** é mais resistente à redução que a **FeP1**.

Tabela 20: $E_{1/2}$ medido para o processo redox das MP (**FeP1** e **FeP4**) em solução 0,1 mol L⁻¹ de TBAPF₆ em CH₂Cl₂. Velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹.

MP	$E_{1/2}$ (V) vs Ag/AgNO ₃				
	A	B	C	D	E
FeP1	-1,62	-1,33	-0,59	+1,10	+1,57
FeP4	-1,81	-1,39	-0,63	+0,73	+1,07

(A–E) indica o processo redox: (A) π -ânion ao π -diânion; (B) porfirina ao π -ânion (C) par redox Fe^{III} → Fe^{II}, (D) porfirina ao π -cátion e (E) π -cátion ao π -dicátion.

Phillippi e colaboradores [265] observaram dois processos de oxidação envolvendo a [Fe(TPP)]Cl em diclorometano, o primeiro em + 0,84 V e o segundo em + 1,11 V. Observa-se que a [Fe(TPP)]Cl mostra deslocamento anódico de 110 mV do primeiro potencial de oxidação em relação a **FeP4**, mostrando que [Fe(TPP)]Cl é ligeiramente mais resistente à oxidação que a **FeP4** e menos resistente que a **FeP1**, a qual mostra deslocamento anódico de 260 mV em relação a [Fe(TPP)]Cl.

Segundo Calderwood e colaboradores [279] e Phillippi e colaboradores [265] o primeiro processo de oxidação envolvendo ferro (III) porfirina ([Fe(TMP)] e [Fe(TPP)]) contendo ânion Cl⁻ ligado está centrado no anel porfirínico resultando na formação de um radical ferro(III) porfirina π -cátion e a adicional oxidação de um elétron leva a ferro(III) porfirina π -dicátion. Phillippi e Goff [280] também fazem a mesma atribuição para a [Fe(TPP)Cl].

Kadish e colaboradores [281] utilizando a [Fe(TPP)]Cl em diclorometano observaram dois processos oxidativos dos quais o primeiro em + 0,87 V vs Ag/AgNO₃ foi atribuído à oxidação do metal de Fe(III) para Fe(IV) e o segundo (+ 1,13 V) à formação do π -cátion, Fe^{IV}P^{•2+}, além de três processos redutivos dos quais o primeiro em - 0,56 V os autores relatam a redução do metal de Fe(III) para Fe(II), o segundo (- 1,33 V) a redução do metal de Fe(II) a Fe(I) e o terceiro (- 1,90 V) a formação do radical π -ânion Fe^IP^{•2-}.

Schiavon e colaboradores [282] também analisaram o comportamento eletroquímico da [Fe(TPP)]Cl por voltametria cíclica e observaram quatro processos redutivos reversíveis em diclorometano dos quais o primeiro em - 0,60 V atribuem à redução do metal de Fe(III) para Fe(II), o segundo (- 1,42 V) a redução do metal de Fe(II) a Fe(I) e o terceiro e o quarto em - 1,98 V e - 2,16 V provenientes da redução do anel

porfirínico levando a formação dos radicais aniônicos. O mesmo foi relatado por Lexa e colaboradores [283] utilizando $[\text{Fe}(\text{TPP})]\text{Cl}$.

3.1.6 – Espectroeletróquímica das ferroporfirinas (**FeP1** e **FeP4**)

Após a metalação das porfirinas base livre **H₂P1** e **H₂P4** com íons de ferro (III) observou-se a redução de quatro para três bandas Q, em 510, 580 e 693 nm para **FeP1** e em 512, 586 e 699 nm para **FeP4**, além da banda Soret em 420 e 422 nm para **FeP1** e **FeP4**, respectivamente. A banda Soret não sofre alteração com inserção do cátion, o que evidencia a fraca interação entre os orbitais d_{xz} e d_{yz} do metal com o orbital e_g^* da porfirina, pois este íon metálico não se encaixa completamente na cavidade do macrocíclico, o que resulta na complexação fora do plano [21,36,85].

A espectroeletróquímica das metaloporfirinas (**FeP1** e **FeP4**), quando realizada em potenciais positivos, entre + 0,01 V e +1,3 V (Figura 103 e 104), mostra o decaimento na intensidade da banda Soret em aproximadamente 420 nm e o decaimento das bandas Q. Observa-se ainda o surgimento de três novas bandas em 615, 825 e 920 nm para **FeP1** e em 493, 618 e 918 nm para **FeP4** que ganham intensidade com o aumento do potencial.

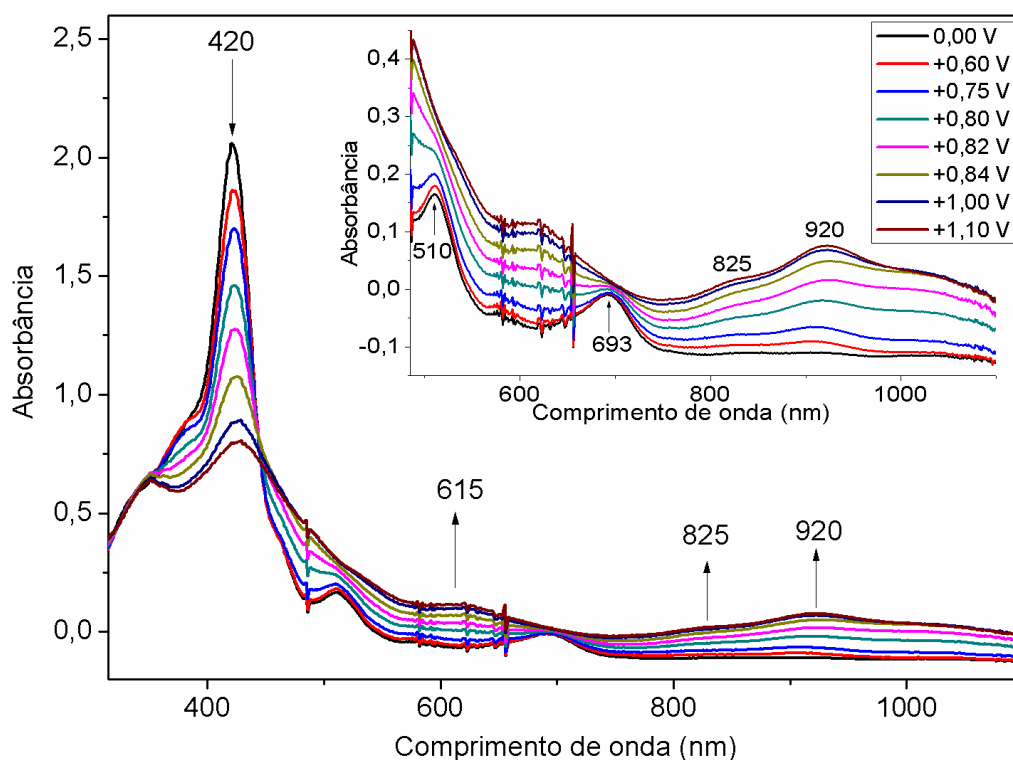


Figura 103: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da ferroporfirina (**FeP1**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.

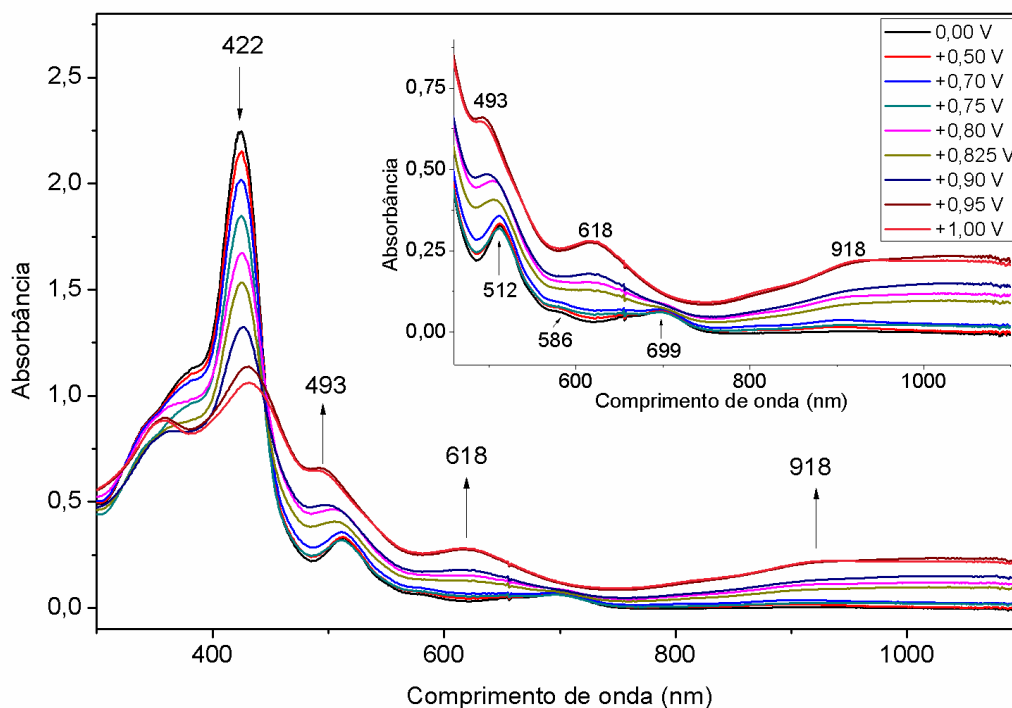


Figura 104: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de oxidação da ferroporfirina (**FeP4**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1100 nm dos mesmos espectros.

O primeiro processo de oxidação pode ser atribuído à formação da espécie Fe(III) porfirina π -cátion, e o segundo à formação da espécie π -dicátion, pois o espectro eletrônico manteve a banda Soret característica de Fe(III) porfirinas em 420 nm e um ombro em 380 nm [283-284].

Segundo Calderwood e colaboradores [279] e Phillippi e colaboradores [265] o primeiro processo de oxidação envolvendo ferro (III) porfirina ($[\text{Fe}(\text{TMP})]$ e $[\text{Fe}(\text{TPP})]$) contendo ânion Cl^- ligado está centrado no anel porfirínico resulta na formação de um radical ferro(III) porfirina π -cátion e a adicional oxidação de um elétron leva a ferro(III) porfirina π -dicátion.

Calderwood e colaboradores [279] investigaram os processos de oxidação da $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMP})]\text{OH}$, onde o primeiro processo de oxidação em + 0,78 V vs Ag/AgNO_3 , é centrado no metal levando a espécie $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMP})]\text{OH}$. Os autores relatam a diminuição na intensidade da banda Soret em aproximadamente 415 nm, mais alargada que na espécie $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TMP})]\text{OH}$, sem troca em sua posição e o surgimento de uma nova banda de absorção em 520 nm.

Comparando-se as características espectrais da $[\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{TMP})]\text{OH}$ com o espectro eletrônico obtido na oxidação de **FeP1** e **FeP4** (Figura 103 e 104) não se pode descartar a possibilidade de oxidação do centro metálico de Fe(III) a Fe(IV), visto que a medida em

que aumenta o potencial observa-se o decaimento na intensidade da banda Soret, a qual torna-se mais alargada, além de observar-se o aumento na intensidade da banda em aproximadamente 500 nm. O segundo processo de oxidação em + 0,95 V vs Ag/AgNO₃, segundo os autores leva a espécie π -cátion, Fe^{IV}P^{•2+} que mostrou bandas em 398, 412, 600 e 670 nm, bem diferente do espectro de **FeP1** e **FeP4**.

A espectroeletroquímica das metaloporfirinas **FeP1** e **FeP4**, quando realizada em potenciais negativos, entre - 0,01 V e -2,0 V (Figura 105 e 106), não mostrou alteração significativa nas bandas Q, porém observa-se que a medida em que diminui o potencial diminui a intensidade da banda Soret, ao mesmo tempo em surgem duas novas bandas na região do infravermelho próximo em aproximadamente 800 e 900 nm.

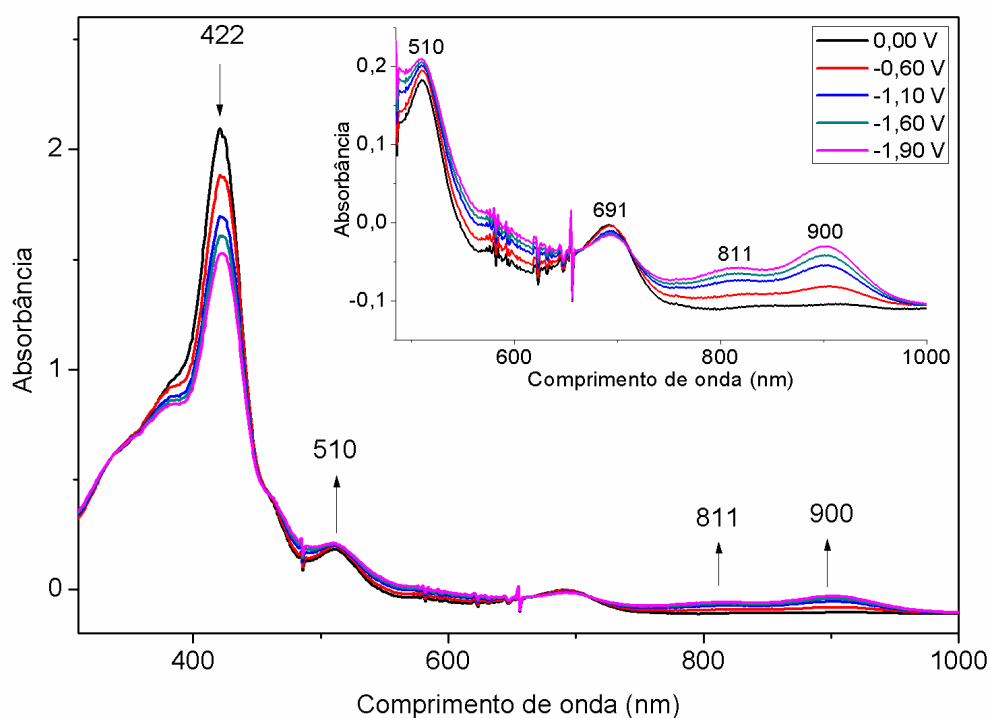


Figura 105: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da ferroporfirina (**FeP1**) em CH₂Cl₂. A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.

Uma análise comparativa entre os resultados aqui obtidos e os obtidos nos trabalhos desenvolvidos por Crawford [284], Lexa [283], Kadish [285] e Reed [286] que mostraram o espectro eletrônico da [Fe^{II}(TPP)] leva a atribuir que o primeiro processo redutivo para **FeP1** e **FeP4** pode ser associado à redução do ferro(III) a ferro(II), visto que a banda Soret da [Fe^{II}(TPP)] relatada pelos autores localiza-se em aproximadamente 425 nm.

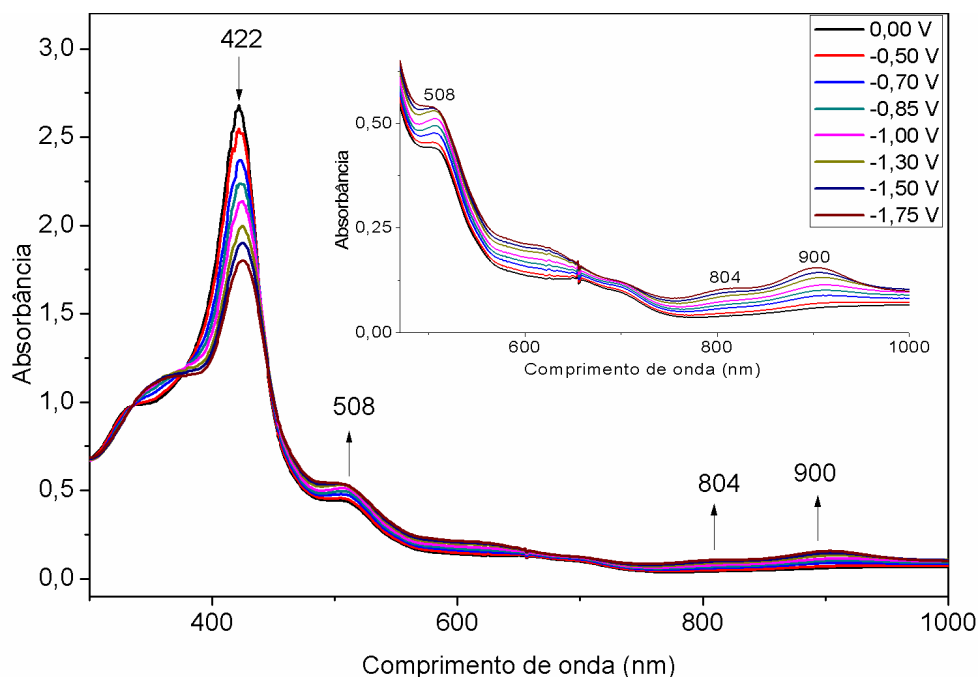


Figura 106: Espectro eletrônico na região do UV-Vis do acompanhamento do processo de redução da ferroporfirina (**FeP4**) em CH_2Cl_2 . A figura inserida mostra a ampliação da região de 500 a 1000 nm dos mesmos espectros.

O espectro inicial das ferroporfirinas **FeP1** e **FeP4** mostraram além da banda Soret em aproximadamente 420 nm, um ombro em 390 nm, proveniente do cloreto coordenado as FeP. À medida que o potencial torna-se mais negativo observa-se o lento decaimento na intensidade da banda Soret, porém os espectros não tem grandes alterações, o que sugere que o segundo e o terceiro potenciais podem ser atribuídos a redução do sistema π conjugado do anel porfirínico levando as espécies Fe(II) aniônicas. Porém não se pode descartar a possibilidade de o segundo processo estar associado à redução do ferro (II) para ferro (I), visto que os autores observaram a banda Soret desdobrada em aproximadamente 420 e 390 nm para esta espécie, além das bandas Q em 510, 580 e 660 nm.

4 – Considerações finais

As porfirinas base livre **H₂P1** e **H₂P4** e os derivados metalados com ferro e manganês foram devidamente caracterizados por voltametria cíclica e espectroeletroquímica na região do UV-Vis, as quais mostraram comportamento redox similar a porfirinas com estruturas análogas relatadas na literatura.

As porfirinas base livre (**H₂P1** e **H₂P4**) mostraram voltamogramas cíclicos característicos destes compostos com dois processos redutivos e dois oxidativos quase-reversíveis centrados no macrociclo.

O padrão observado é coerente com processos de oxidação da porfirina até o π -cátion radical, seguida pela oxidação deste até o π -dicátion. Os processos de redução estão consistentes com a formação do π -ânion radical e da porfirina dianiônica.

O voltamograma cíclico da base livre **H₂P4** mostrou picos de oxidação com deslocamento catódico em relação a **H₂P1**, sendo, portanto, mais facilmente oxidada. Da mesma forma que mostrou potenciais de redução mais catódicos em relação a **H₂P1**, o que a torna mais resistente a redução.

A metaloporfirina (**MnP1**) apresentou três processos redutivos quase-reversíveis, levando à redução do metal de Mn(III) a Mn(II) primeiramente, seguida da redução do macrociclo porfirínico.

Os espectros de UV-vis que acompanham os processos redox indicam a formação de espécies Mn(II) porfirina π -ânion e Mn(II) porfirina π -diânion. Além destes, a varredura anódica mostrou dois processos oxidativos atribuídos a oxidação do macrociclo, formando as espécies Mn(III) porfirina π -cátion e Mn(III) porfirina π -dicátion.

A manganês porfirina (**MnP4**) mostrou o mesmo comportamento, porém somente um processo oxidativo e um redutivo envolvendo o macrociclo porfirínico foram visualizados no voltamograma cíclico.

As ferroporfirinas (**FeP1** e **FeP4**) mostraram voltamogramas cíclicos característicos de ferroporfirinas com dois processos oxidativos centrados no anel porfirínico, além de três processos redutivos quase-reversíveis.

Neste caso, a espectroeletroquímica de UV-Vis não permitiu uma atribuição única dos processos oxidativos centrados no íon de ferro.

O primeiro processo redutivo é atribuído a redução de Fe(III) para Fe(II), e o segundo e o terceiro podem ser atribuídos a formação dos radicais aniônicos, porém a análise também não permitiu uma análise única dos processos redutivos centrados no íon de ferro, indicando possível formação da espécie $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}^-$ no segundo processo de redução.

IV - Conclusões Gerais

O objetivo principal da tese de sintetizar e caracterizar porfirinas base livre e seus metaloderivados com ferro e manganês e heterogenizá-los em sílica obtida por diferentes metodologias foi atingido com êxito. Tais sólidos foram investigados na catálise heterogênea de oxidação de substratos orgânicos (cicloocteno, cicloexeno e cicloexano) utilizando iodozilbenzeno como oxidante. Alguns dos sólidos foram investigados também na degradação do corante verde brilhante utilizando peróxido de hidrogênio como oxidante.

A maioria dos catalisadores preparados e caracterizados mostrou bons rendimentos de epóxido no tempo de 1h de reação (**Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2**, **Mag-S2-MnP3**, **MnP2-Sic**, **MnP5-SGHB** e **MnP5-Sic**) quando o cicloocteno foi utilizado, e quando mostraram baixos rendimentos (**FeP1-SGNH**, **MnP1-SGNH**, **MnP3-SGNH**, **MnP3-SGHB**, **MnP3-Sic**, **MnP2-SGHB** e **FeP4-SGHB**) o tempo de 24h foi investigado mostrando que o maior tempo de reação favorece a acessibilidade dos reagentes ao centro metálico. Na oxidação do cicloexeno os catalisadores (**Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3**) mostraram seletividade para a formação de epóxido e quando o cicloexano foi utilizado como substrato, a seletividade foi direcionada para a formação de álcool (**Mag-S1-MnP2**, **Mag-S2-MnP2**, **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2** e **Mag-S2-MnP3**), além dos catalisadores **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** conduzirem ao total branqueamento das soluções do corante VB nas condições investigadas.

No capítulo 1 descreve-se a preparação de catalisadores baseados em magnetita, que foi preparado pelo método de co-precipitação e eficientemente revestida com sílica por meio da adição de sucessivas camadas deste sólido utilizando o processo sol-gel hidrolítico em meio básico. Os sólidos obtidos a partir da imobilização de MP neste suporte mostraram-se ativos na oxidação do cicloocteno com capacidade de reuso e fácil separação dos catalisadores do meio de reação com a aproximação de um ímã. Além de mostrarem-se ativos na oxidação do cicloexeno com seletividade para epóxido e na oxidação do cicloexano com seletividade para álcool, alguns dos sólidos foram também investigados na degradação do corante verde brilhante com constante de velocidade de até 23 vezes superiores as reações controle e com capacidade de reuso.

No capítulo 2 parte 1 descreve-se a preparação de sólidos a partir da imobilização de metaloporfirinas catiônicas na sílica comercial e sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel hidrolítico em meio básico possivelmente por meio de interação eletrostática entre a superfície hidroxilada da sílica e as cargas positivas das MP, ou ainda pelo englobamento físico dos complexos na rede de sílica obtida pelo processo sol-gel. Porém

metaloportirinas neutras, como a **FeP4**, são imobilizadas apenas na sílica obtida pelo processo sol-gel sendo inserida na rede de sílica, enquanto que na sílica comercial devido ao seu caráter neutro este complexo não foi imobilizado, pois não favorece a interação com a superfície hidroxilada da sílica, o que provavelmente leva à lixiviação do complexo fracamente aderido ao suporte, durante o processo de lavagem do sólido.

Os sólidos foram investigados como catalisadores na oxidação do ciclooteno permitindo atribuir a forma de imobilização das MP no suporte por meio dos resultados catalíticos. Nos catalisadores heterogêneos onde as MP são imobilizadas na superfície do suporte o rendimento de epóxido em 1 h de reação mostrou-se equivalente a catálise homogênea, enquanto que nos catalisadores onde as MP são inseridas na rede de sílica formada foi necessário aumentar o tempo de reação para 24 h para melhorar o rendimento pelo maior tempo de contato entre os reagentes. Os sólidos mostraram capacidade de reuso frente ao ciclooteno.

No capítulo 2 parte 2 metaloportirinas foram imobilizadas na sílica obtida *in situ* pelo processo sol-gel não hidrolítico, onde a metaloportirina catiônica imobilizou na superfície da sílica por meio de interação eletrostática, enquanto que as metaloportirinas neutras foram inseridas na rede de sílica em formação por meio de interações fracas. Os sólidos obtidos foram investigados na catálise de oxidação do ciclooteno mostrando atividade catalítica no tempo de 1 h, porém o aumento do tempo de contato entre as espécies levou ao aumento no rendimento de epóxido. Estes sólidos mostraram-se recicláveis frente a este substrato.

Os sólidos magnéticos quando utilizados em catálise heterogênea mostram vantagens perante aos sólidos não magnetizados, visto que podem facilitar a separação e recuperação dos catalisadores do meio de reação apenas com a aproximação de um campo magnético externo, enquanto que no método convencional utilizado para a recuperação de sólidos não magnetizados se fazem necessários exaustivos processos de centrifugação para recuperação do sólido, levando a perda mássica do material catalítico.

Dentre todos os sólidos reportados neste trabalho os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2**, **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** (Tabela 21 – reações 1-4, coluna 3) mostraram os melhores rendimentos de epóxido no tempo de 1 h de reação quando o substrato ciclooteno foi utilizado. O melhor resultado mostra que a imobilização superficial das MP por meio de interação eletrostática permite fácil acesso dos reagentes ao centro metálico. Estes ainda foram facilmente recuperados do meio de reação usando um ímã e reutilizadas pelo menos cinco sucessivas vezes na oxidação deste substrato sem diminuição significativa no rendimento. As MP não foram lixiviadas do suporte durante as

reações, confirmando a capacidade de reuso desses catalisadores em reações de epoxidação.

A investigação da atividade catalítica dos sólidos (**FeP4-SGHB**, **MnP2-Sic**, **MnP2-SGHB**, **MnP5-Sic**, **MnP5-SGHB**, **MnP3-Sic** e **MnP3-SGHB**) na reação na oxidação do cicloocteno ao epóxido usando iodosilbenzeno como oxidante em 1 e 24 h mostrou que em geral, quanto maior a acessibilidade do centro metálico aos reagentes da reação, melhor o rendimento de epóxido em apenas 1 h, sendo que neste caso o aumento no tempo de reação não altera significativamente o rendimento. Este caso foi observado predominantemente nas MP imobilizadas em sílica comercial.

Por outro lado, um centro metálico menos exposto dificulta o acesso dos reagentes (PhIO e substrato) sendo necessário um maior tempo de contato entre as espécies para favorecer a catálise. Neste caso o maior tempo de reação favorece o rendimento de epóxido. Este caso foi observado predominantemente nas MP imobilizadas *in situ* em sílica preparada pelo processo sol-gel.

Por meio do estudo catalítico pode-se ter indícios da forma de imobilização dos catalisadores em um mesmo suporte obtido por diferentes metodologias. Sendo assim, tais resultados sugerem que a estrutura da **MnP3** dificulta por si só o acesso dos reagentes ao centro metálico e mesmo imobilizada nos diferentes sólidos de sílica (**MnP3-SGHB**, **MnP3-Sic**, **MnP3-SGNH** e **Mag-S2-MnP3**), se comporta como se estivesse imobilizada na superfície. Isto pode ser atribuído à presença dos átomos volumosos de bromo nas posições β -pirrólicas desta MP de terceira geração que dificultam a aproximação dos reagentes ao sítio metálico. O aumento no tempo de reação favoreceu o acesso dos reagentes ao centro metálico levando ao aumento nos rendimentos de epóxido.

Dentre os sólidos preparados e caracterizados descritos no capítulo 2 desta tese, os sólidos **MnP2-Sic**, **MnP5-SGHB** e **MnP5-Sic** (Tabela 21 – reações 5-7) mostraram os melhores rendimentos de epóxido tanto em 1 h quanto em 24 h de reação. O melhor desempenho catalítico em 1 h de reação pode ser atribuído à imobilização das MP catiônicas na superfície hidroxilada da sílica que favorece o acesso dos reagentes ao sítio catalítico ativo e o aumento do tempo para 24 h não alterou muito os resultados.

Todos os sólidos não magnetizados imobilizados na sílica mostraram capacidade de reuso na oxidação de cicloocteno por três sucessivos ciclos.

Dentre os sólidos reportados neste trabalho os sólidos **Mag-S1-FeP2**, **Mag-S2-FeP2**, **Mag-S1-MnP2** e **Mag-S2-MnP2** (Tabela 21 – reações 1-4, coluna 4) mostraram os melhores rendimentos para a formação de epóxido quando o substrato cicloexeno foi utilizado. O sólido **Mag-S2-MnP3** levou a um rendimento bem inferior, o que pode ser atribuído à instabilidade ocasionada pelos átomos de bromo na estrutura da **MnP3**. Na

oxidação do cicloexano, os sólidos **Mag-S1-FeP2** e **Mag-S2-FeP2** (Tabela 21 – reações 1 e 2, coluna 5) levaram aos melhores rendimentos de álcool.

Tabela 21: Catalisadores de fase heterogênea que mostraram melhores resultados na oxidação dos substratos orgânicos.

Catalisador	Reações	Cicloocteno	Cicloexeno	Cicloexano
		Epóxido (%)	Epóxido (%)	Álcool (%)
Mag-S1-FeP2	1	84	65 (29) ^b	9
Mag-S2-FeP2	2	88	61 (27) ^b	7
Mag-S1-MnP2	3	78	71 (30) ^b	3
Mag-S2-MnP2	4	84	67 (26) ^b	2
MnP2-Sic	5	74 (76) ^a	-	-
MnP5-SGHB	6	65 (75) ^a	-	-
MnP5-Sic	7	68 (71) ^a	-	-

^aRendimento obtido em 24 h de reação; ^bRendimento de produtos alílicos.

Todos os sólidos heterogêneos investigados na oxidação do cicloexano mostraram seletividade para a produção do álcool em relação à cetona quando comparados a catálise homogênea.

Mag-S2-MnP1 não mostrou atividade catalítica mesmo frente ao substrato de mais fácil oxidação como o cicloocteno, devido a baixa concentração da **MnP1** imobilizada no suporte, porém em meio homogêneo **MnP1** mostrou melhores resultados que as MP catiônicas, provavelmente em decorrência da maior solubilidade desta no meio de reação, desta forma mostrando que é um catalisador eficiente, inclusive na oxidação do cicloexano e *n*-heptano que são substratos mais inertes.

A **MnP1** em meio homogêneo mostrou-se eficiente na oxidação do substrato *n*-heptano que é de muito difícil oxidação, com seletividade para a formação de álcool como observado também para o substrato cicloexano, com formação estatística 2-ol ~ 3-ol > 4-ol > 1-ol, e regioseletividade para a formação de álcool nas posições 2 ou 3, as quais são energeticamente mais favoráveis. Embora os rendimentos obtidos sejam baixos esses resultados mostram-se similares ou superiores a resultados já relatados na literatura com MP de segunda geração. Este resultado confirma que **Mag-S2-MnP1** não levou a formação de álcool com este substrato devido a sua baixa porcentagem de imobilização da **MnP1** no suporte.

Os sólidos **Mag-S2-MnP2** e **Mag-S2-MnP3** foram investigados como catalisadores na reação de oxidação do corante verde brilhante usando peróxido de hidrogênio como oxidante, mostrando velocidades de reação de até 23 vezes maiores que as reações não catalisadas.

As porfirinas base livre e os derivados metalados com ferro e manganês foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroeletroquímica na região do UV-Vis (capítulo 3), as quais mostraram comportamento redox similar à porfirinas com estruturas análogas relatadas na literatura.

As porfirinas base livre **H₂P1** e **H₂P4** mostraram voltamogramas cíclicos característicos destes compostos com dois processos redutivos e dois oxidativos quase-reversíveis centrados no macrociclo. As análises do comportamento eletroquímico juntamente com as mudanças espectrais permitiram atribuir estes processos à oxidação da porfirina seguida pela oxidação do π -cátion formado e a redução da porfirina, seguida pela redução do π -ânion formado.

O voltamograma cíclico da base livre **H₂P4** mostrou picos de oxidação com deslocamento catódico em relação a **H₂P1**, sendo, portanto mais facilmente oxidada. Da mesma forma que mostrou potenciais de redução mais catódicos em relação a **H₂P1**, o que a torna mais resistente a redução.

A metaloporfirina (**MnP1**) exibiu três processos redutivos quase-reversíveis, levando a redução do metal de Mn(III) a Mn(II) primeiramente, seguida da redução do macrociclo porfirínico, e juntamente com a espectroeletroquímica estes processos foram atribuídos a formação de espécies Mn(II) porfirina π -ânion e Mn(II) porfirina π -diânion. Além destes mostrou dois processos oxidativos atribuídos a oxidação do macrociclo, formando as espécies Mn(III) porfirina π -cátion e Mn(III) porfirina π -dicátion. A manganês porfirina (**MnP4**) mostrou o mesmo comportamento, porém somente um processo oxidativo e um redutivo envolvendo o macrociclo porfirínico foram visualizados no voltamograma cíclico.

As ferroporfirinas (**FeP1** e **FeP4**) mostraram voltamogramas cíclicos característicos de ferroporfirinas com dois processos oxidativos centrados no anel porfirínico, além de três processos redutivos quase-reversíveis. Neste caso, a espectroeletroquímica de UV-Vis não permitiu uma atribuição única dos processos oxidativos centrados no íon de ferro.

O primeiro processo redutivo é atribuído à redução de Fe(III) para Fe(II), e o segundo e o terceiro podem ser atribuídos à formação dos radicais aniônicos, porém a análise também não permitiu uma análise única dos processos redutivos centrados no íon de ferro, indicando possível formação da espécie $\text{Fe}^{\text{I}}\text{P}^{\cdot-}$ no segundo processo de redução.

V - Referências bibliográficas

- [1] B. Meunier, A. Sorokin, *Accounts of Chemical Research* 30 (1997) 470-476.
- [2] R.A. Sheldon, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 68 (1997) 381-388.
- [3] J.T. Groves, *Inorganica Chimica Acta* 79 (1983) 64.
- [4] J.T. Groves, T.E. Nemo, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 6243-6248.
- [5] J.T. Groves, T.E. Nemo, R.S. Myers, *Journal of the American Chemical Society* 101 (1979) 1032-1033.
- [6] L. Barloy, P. Battioni, D. Mansuy, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1990) 1365-1367.
- [7] T.G. Traylor, Y.S. Byun, P.S. Traylor, P. Battioni, D. Mansuy, *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991) 7821-7823.
- [8] D. Mansuy, *Coordination Chemistry Reviews* 125 (1993) 129-141.
- [9] F. Bedioui, *Coordination Chemistry Reviews* 144 (1995) 39-68.
- [10] D. Mansuy, *Pure and Applied Chemistry* 62 (1990) 741-746.
- [11] G. Simonneaux, P. Le Maux, Y. Ferrand, J. Rault-Berthelot, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2212-2221.
- [12] P.E. Ellis Jr, J.E. Lyons, *Coordination Chemistry Reviews* 105 (1990) 181-193.
- [13] M. Costas, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2912-2932.
- [14] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Biochemistry and binding: activation of small molecules*, (2000).
- [15] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Topics in Catalysis* 19 (2002) 133-141.
- [16] R.A. Sheldon, *Journal of Molecular Catalysis* 7 (1980) 107-126.
- [17] J.M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, R.G. Bell, *Accounts of Chemical Research* 34 (2001) 191-200.
- [18] S. Nakagaki, C.R. Xavier, A.J. Wosniak, A.S. Mangrich, F. Wypych, M.P. Cantão, I. Denicoló, L.T. Kubota, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 168 (2000) 261-276.
- [19] D. Mansuy, *Comptes Rendus Chimie* 10 (2007) 392-413.
- [20] B. Meunier, *Chemical Reviews* 92 (1992) 1411-1456.
- [21] B.S. W. Kaim, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life* Ed. Wiley, (1994).
- [22] S. Jin, T.M. Makris, T.A. Bryson, S.G. Sligar, J.H. Dawson, *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003) 3406-3407.
- [23] L.R. Milgrom, *The Colours of Life*, Oxford University Press, New York, (1997).

- [24] D. Dolphin, T.G. Traylor, L.Y. Xie, *Accounts of Chemical Research* 30 (1997) 251-259.
- [25] T. Wijesekera, D. Dupré, M.S. Cader, D. Dolphin, *Bulletin de la Societe Chimique de France* 133 (1996) 765-775.
- [26] I. Batinić-Haberle, S.I. Liochev, I. Spasojević, I. Fridovich, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 343 (1997) 225-233.
- [27] M. Gouterman, *Journal of Molecular Spectroscopy* 6 (1961) 138-163.
- [28] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Ed. Wiley, (2006).
- [29] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.M. Basset, *Chemical Reviews* 111 (2011) 3036-3075.
- [30] J.T. Groves, G.A. McClusky, R.E. White, M.J. Coon, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 81 (1978) 154-160.
- [31] V.P. Barros, A.L. Faria, T.C.O. MacLeod, L.A.B. Moraes, M.D. Assis, *International Biodeterioration & Biodegradation* 61 (2008) 337-344.
- [32] S.T. Oyama, *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis* Hardbound, Blacksburg, (2008).
- [33] J.R. Lindsay Smith, Y. Iamamoto, F.S. Vinhado, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252 (2006) 23-30.
- [34] K.A.D.F. Castro, M. Halma, G.S. Machado, G.P. Ricci, G.M. Ucoski, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 21 (2010) 1329-1340.
- [35] J.T. Groves, *Journal of Inorganic Biochemistry* 100 (2006) 434-447.
- [36] G.M. Ucoski, K.A.D.d.F. Castro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, F.S. Nunes, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General* 404 (2011) 120-128.
- [37] J.T. Groves, R.C. Haushalter, M. Nakamura, T.E. Nemo, B.J. Evans, *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981) 2884-2886.
- [38] A. Brausam, S. Eigler, N. Jux, R. Van Eldik, *Inorganic Chemistry* 48 (2009) 7667-7678.
- [39] Y. Iamamoto, M.D. Assis, K.J. Ciuffi, H.C. Sacco, L. Iwamoto, A.J.B. Melo, O.R. Nascimento, C.M.C. Prado, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 109 (1996) 189-200.
- [40] M.J. Nappa, C.A. Tolman, *Inorganic Chemistry* 24 (1985) 4711-4719.
- [41] G.S. Machado, G.G.C. Arízaga, F. Wypych, S. Nakagaki, *Journal of Catalysis* 274 (2010) 130-141.
- [42] M. Halma, K. Aparecida Dias de Freitas Castro, C. Taviot-Gueho, V. Prévot, C. Forano, F. Wypych, S. Nakagaki, *Journal of Catalysis* 257 (2008) 233-243.
- [43] S. Nakagaki, A.R. Ramos, F.L. Benedito, P.G. Peralta-Zamora, A.J.G. Zarbin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 185 (2002) 203-210.

- [44] A.T. Papacídero, L.A. Rocha, B.L. Caetano, E. Molina, H.C. Sacco, E.J. Nassar, Y. Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K.J. Ciuffi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 275 (2006) 27-35.
- [45] R.M. Hanson, *Chemical Reviews* 91 (1991) 437-475.
- [46] T.W.G. Solomons, C. B. Fryhle, *Química Orgânica*, LTC, (2006).
- [47] K.A. Joergensen, *Chemical Reviews* 89 (1989) 431-458.
- [48] J. Kollar, Patente dos Estados Unidos, Halcon, número 3.350.422 1967.
- [49] M.N. Sheng, G.J. Zajacsek, Patente do Reino Unido, ARCO, número 1.136.923 1968.
- [50] M. Schulz, J.H. Teles, J. Sundermeyer, G. Wahl, (BASF AG) DE 1995.33.331.4, 1995.
- [51] M. Schulz, J.H. Teles, J. Sundermeyer, G. Wahl, (BASF AG) WO 9710054, 1997.
- [52] G.M. Ucoski, F.S. Nunes, G. DeFreitas-Silva, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General* 459 (2013) 121-130.
- [53] P.R. Cooke, J.R.L. Smith, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 0 (1994) 1913-1923.
- [54] R. De Paula, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 345 (2011) 1-11.
- [55] M.S.M. Moreira, P.R. Martins, R.B. Curi, O.R. Nascimento, Y. Iamamoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 233 (2005) 73-81.
- [56] A.J. Appleton, S. Evans, J.R.L. Smith, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1996) 281-285.
- [57] J. Połtowicz, E.M. Serwicka, E. Bastardo-Gonzalez, W. Jones, R. Mokaya, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 211-217.
- [58] B.R. Cook, T.J. Reinert, K.S. Suslick, *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986) 7281-7286.
- [59] M. Fontecave, D. Mansuy, *Tetrahedron* 40 (1984) 4297-4311.
- [60] R.J. Balahura, A. Sorokin, J. Bernadou, B. Meunier, *Inorganic Chemistry* 36 (1997) 3488-3492.
- [61] J.T. Groves, W.J. Kruper, R.C. Haushalter, *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) 6375-6377.
- [62] O. Pestovsky, A. Bakac, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 13757-13764.
- [63] A. Kunz, P.Peralta-Zamora, S.G. Moraes, N. Durán, *Química Nova* 25 (2002) 78-82.
- [64] L. Fan, Y. Zhang, X. Li, C. Luo, F. Lu, H. Qiu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 91 (2012) 250-257.

- [65] S.A. Ahmed, E.M. Soliman, *Applied Surface Science* 284 (2013) 23-32.
- [66] J. Mitrovic, M. Radovic, D. Bojic, T. Andelkovic, M. Purenovic, A. Bojic, *Journal of the Serbian Chemical Society* 77 (2012) 465-481.
- [67] X.J. Zhou, W.-Q. Guo, S.-S. Yang, H.-S. Zheng, N.-Q. Ren, *Bioresource Technology* 128 (2013) 827-830.
- [68] D. N. Clausen, K. Takashima, *Quimica Nova* 30 (2007) 1896.
- [69] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, *Environment International* 30 (2004) 953-971.
- [70] A. Özcan, M.A. Oturan, N. Oturan, Y. Şahin, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 1213-1220.
- [71] U. Bali, B. Karagözoğlu, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 73-80.
- [72] M.S. Lucas, A.A. Dias, A. Sampaio, C. Amaral, J.A. Peres, *Water Research* 41 (2007) 1103-1109.
- [73] D.C.d. Silva, G. DeFreitas-Silva, E.d. Nascimento, J.S. Rebouças, P.J.S. Barbeira, M.E.M.D.d. Carvalho, Y.M. Idemori, *Journal of Inorganic Biochemistry* 102 (2008) 1932-1941.
- [74] Y. Iamamoto, Y.M. Idemori, S. Nakagaki, *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical* 99 (1995) 187-193.
- [75] P. Battioni, E. Cardin, M. Louloudi, B. Schollhorn, G.A. Spyroulias, D. Mansuy, T.G. Traylor, *Chemical Communications* (1996) 2037-2038.
- [76] F.L. Emmert Iii, J. Thomas, B. Hon, A.J. Gengenbach, *Inorganica Chimica Acta* 361 (2008) 2243-2251.
- [77] A.C. Serra, C. Docal, A.M.d.A. Rocha Gonsalves, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 238 (2005) 192-198.
- [78] A.D. Adler, F.R. Longo, W. Shergalis, *Journal of the American Chemical Society* 86 (1964) 3145-3149.
- [79] L.N. Ji, M. Liu, A.K. Hsieh, *Inorganica Chimica Acta* 178 (1990) 59-65.
- [80] I. Batinić-Haberle, I. Spasojević, P. Hambright, L. Benov, A.L. Crumbliss, I. Fridovich, *Inorganic Chemistry* 38 (1999) 4011-4022.
- [81] F. Scandola, C. Chiorboli, A. Prodi, E. Iengo, E. Alessio, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 1471-1496.
- [82] R.A. Richards, K. Hammons, M. Joe, G.M. Miskelly, *Inorganic Chemistry* 35 (1996) 1940-1944.
- [83] P.C. Bega, *Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UEPG* (2008).
- [84] A.D. Adler, F.R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 32 (1970) 2443-2445.
- [85] J.E. Falk, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam (1964).

- [86] I. Batinic-Haberle, L. Benov, I. Spasojevic, I. Fridovich, *Journal of Biological Chemistry* 273 (1998) 24521-24528.
- [87] J. G. Sharefkin, H. Saltzman, *Organic Syntheses* 43 (1963) 62-62.
- [88] J. Lucas, E.R. Kennedy, M.W. Forno, *Organic Syntheses* 22 (1942) 70-71.
- [89] K.P. Naidek, F. Bianconi, T.C.R. da Rocha, D. Zanchet, J.A. Bonacin, M.A. Novak, M.d.G.F. Vaz, H. Winnischofer, *Journal of Colloid and Interface Science* 358 (2011) 39-46.
- [90] M. Sachinath, *Developments in Geochemistry*, Elsevier, (2004).
- [91] F. Vereda, J. de Vicente, R. Hidalgo-Álvarez, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 319 (2008) 122-129.
- [92] L.C.A. Oliveira, J.D. Fabris, M.C. Pereira, *Química Nova* 36 (2013) 123-130.
- [93] L.M. Rossi, L.L.R. Vono, F.P. Silva, P.K. Kiyohara, E.L. Duarte, J.R. Matos, *Applied Catalysis A: General* 330 (2007) 139-144.
- [94] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH, Weinheim, (1996).
- [95] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Applied Catalysis A: General* 221 (2001) 3-13.
- [96] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Accounts of Chemical Research* 35 (2002) 686-694.
- [97] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley Ed, Weinheim, (2008).
- [98] P.T. Anastas, L.B. Bartlett, M.M. Kirchhoff, T.C. Williamson, *Catalysis Today* 55 (2000) 11-22.
- [99] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, *Sustainability Science and Engineering*, Elsevier, (2006).
- [100] A.P. Philipse, M.P.B. Vanbruggen, C. Pathmamanoharan, *Langmuir* 10 (1994) 92-99.
- [101] L.M. Rossi, M.A.S. Garcia, V. L.L.R., *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1959-1971.
- [102] J. Liang, Q. Zhang, H. Wu, G. Meng, Q. Tang, Y. Wang, *Catalysis Communications* 5 (2004) 665-669.
- [103] B. Dutta, S. Jana, A. Bhattacharjee, P. Gülich, S.-I. Iijima, S. Koner, *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 696-704.
- [104] S. Zhang, X. Zhao, H. Niu, Y. Shi, Y. Cai, G. Jiang, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 560-566.
- [105] D.K. Yi, S.S. Lee, G.C. Papaefthymiou, J.Y. Ying, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 614-619.

- [106] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Journal of Colloid and Interface Science* 26 (1968) 62-69.
- [107] M.J. Jacinto, P.K. Kiyohara, S.H. Masunaga, R.F. Jardim, L.M. Rossi, *Applied Catalysis A: General* 338 (2008) 52-57.
- [108] J.S.d. Santos, A.L. Faria, P.M.d.S. Amorin, F.M.L. Luna, K.L. Caiado, D.O.C.e. Silva, P.P.C. Sartoratto, M.D. Assis, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012) 1411-1420.
- [109] M.S. Saeedi, S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, A.R. Khosropour, *Polyhedron* 49 (2013) 158-166.
- [110] B. Fu, H.C. Yu, J.-W. Huang, P. Zhao, J. Liu, L.-N. Ji, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 298 (2009) 74-80.
- [111] H. Wang, Y. Song, Z. Wang, C.J. Medforth, J.E. Miller, L. Evans, P. Li, J.A. Shelnutt, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 7434-7439.
- [112] O. Sadeghi, M.M. Amini, M.F.B. Bazargani, A. Mehrani, A. Aghabali, M. Adineh, V. Amani, K. Mehrani, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 22 (2012) 530-535.
- [113] D.K. Yi, S.T. Selvan, S.S. Lee, G.C. Papaefthymiou, D. Kundaliya, J.Y. Ying, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 4990-4991.
- [114] R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, *Science of The Total Environment* 385 (2007) 242-251.
- [115] S.H. Kong, R.J. Watts, J.H. Choi, *Chemosphere* 37 (1998) 1473-1482.
- [116] Y. Liu, A. Zhou, Y. Gan, C. Liu, T. Yu, X. Li, *Journal of Contaminant Hydrology* 145 (2013) 37-43.
- [117] J. Liu, B. Wang, S. Budi Hartono, T. Liu, P. Kantharidis, A.P.J. Middelberg, G.Q. Lu, L. He, S.Z. Qiao, *Biomaterials* 33 (2012) 970-978.
- [118] W.G. Menezes, *Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, UFPR* (2005)
- [119] S. Rayati, P. Abdolalian, *Comptes Rendus Chimie* 16 (2013) 814-820.
- [120] P.A.P. Nascente, *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo* 17 (1998) 15-22.
- [121] C.D.Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy - Perkin-Elmer Corporation* (1979).
- [122] J.J. Moulaour, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Phys. Eletron. Inc., Minesota, (1995).
- [123] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, (2003).
- [124] Y. Lin, Y. Wei, Y. Sun, J. Wang, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 614-618.

- [125] C.F. Chang, Y.L. Wu, S.S. Hou, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 336 (2009) 159-166.
- [126] J. Giri, S. Guha Thakurta, J. Bellare, A. Kumar Nigam, D. Bahadur, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (2005) 62-68.
- [127] S.T. Castaman, S. Nakagaki, R.R. Ribeiro, K.J. Ciuffi, S.M. Drechsel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 300 (2009) 89-97.
- [128] C.C. Perry, X. Li, D.N. Waters, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 47 (1991) 1487-1494.
- [129] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th ed., (1997).
- [130] J. Wang, Q. Chen, C. Zeng, B. Hou, *Advanced Materials* 16 (2004) 137-140.
- [131] D.K. Yi, S.S. Lee, J.Y. Ying, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 2459-2461.
- [132] C.Y. Haw, C.H. Chia, S. Zakaria, F. Mohamed, S. Radiman, C.H. Teh, P.S. Khiew, W.S. Chiu, N.M. Huang, *Ceramics International* 37 (2011) 451-464.
- [133] J. Zhao, Y. Wang, G. Luo, S. Zhu, *Particuology* 9 (2011) 56-62.
- [134] H. Xu, N. Tong, L. Cui, Y. Lu, H. Gu, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 311 (2007) 125-130.
- [135] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3 ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, (2001).
- [136] M.P.S. de Almeida, K.L. Caiado, P.P.C. Sartoratto, D.O. Cintra e Silva, A.R. Pereira, P.C. Morais, *Journal of Alloys and Compounds* 500 (2010) 149-152.
- [137] J.C. Biazotto, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, C.R. Neri, A.G. Ferreira, Y. Iamamoto, O.A. Serra, *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999) 134-140.
- [138] F.S. Vinhado, C.M.C. Prado-Manso, H.C. Sacco, Y. Iamamoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 174 (2001) 279-288.
- [139] M. Halma, A. Bail, F. Wypych, S. Nakagaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 243 (2006) 44-51.
- [140] G.S. Machado, K.A.D. de Freitas Castro, F. Wypych, S. Nakagaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 283 (2008) 99-107.
- [141] M. Chibwe, L. Ukrainczyk, S.A. Boyd, T.J. Pinnavaia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113 (1996) 249-256.
- [142] S. Bonnet, C. Forano, A. de Roy, J.P. Besse, P. Maillard, M. Momenteau, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 1962-1968.
- [143] E. Aparecida Vidoto, M. Silvia Monsalves Moreira, F. da Silva Vinhado, K. Jorge Ciuffi, O. Rangel Nascimento, Y. Iamamoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* 304 (2002) 151-159.
- [144] L.J. Boucher, *Journal of the American Chemical Society* 92 (1970) 2725-2730.

- [145] I.A. Duncan, A. Harriman, G. Porter, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 76 (1980) 1415-1428.
- [146] M. Autret, Z. Ou, A. Antonini, T. Boschi, P. Tagliatesta, K.M. Kadish, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1996) 2793-2797.
- [147] G. DeFreitas-Silva, J.S. Rebouças, I. Spasojevic, L. Benov, Y.M. Idemori, I. Batinic-Haberle, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 477 (2008) 105-112.
- [148] D. Reddy, M. Ravikanth, T.K. Chandrashekar, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1993) 3575-3580.
- [149] G. de Freitas Silva, D.C. da Silva, A.S. Guimarães, E. do Nascimento, J.S. Rebouças, M.P. de Araujo, M.E.M.D. de Carvalho, Y.M. Idemori, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 266 (2007) 274-283.
- [150] M.W. Grinstaff, M.G. Hill, E.R. Birnbaum, W.P. Schaefer, J.A. Labinger, H.B. Gray, *Inorganic Chemistry* 34 (1995) 4896-4902.
- [151] Z. Gross, L. Simkhovich, *Tetrahedron Letters* 39 (1998) 8171-8174.
- [152] F.G. Doro, J.R.L. Smith, A.G. Ferreira, M.D. Assis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 164 (2000) 97-108.
- [153] A.M.d.A.R. Gonsalves, M.M. Pereira, A.C. Serra, R.A.W. Johnstone, M.L.P.G. Nunes, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 0 (1994) 2053-2057.
- [154] G.K.B. Ferreira, K.A.D.d.F. Castro, G.S. Machado, R.R. Ribeiro, K.J. Ciuffi, G.P. Ricci, J.A. Marques, S. Nakagaki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 378 (2013) 263-272.
- [155] J.P. Collman, H. Tanaka, R.T. Hembre, J.I. Brauman, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) 3689-3690.
- [156] C.L. Hill, B.C. Schardt, *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) 6374-6375.
- [157] F. Wypych, A. Bail, M. Halma, S. Nakagaki, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 431-437.
- [158] S. J. Tavener, J. H. Clark, G. W. Gray, P. A. Heath, D. J. Macquarrie, *Chemical Communications* (1997) 1147-1148.
- [159] A.L.Faria, T.O.C.M. Leod, V.P.Barros, M.D. Assis, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 20 (2009) 895-906.
- [160] M.A. Schiavon, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, M.d.D. Assis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 174 (2001) 213-222.
- [161] S.E.J. Bell, P.R. Cooke, P. Inchley, D.R. Leanord, J.R.L. Smith, A. Robbins, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1991) 549-559.
- [162] S. Zakavi, L. Ebrahimi, *Polyhedron* 30 (2011) 1732-1738.

- [163] M. das Dores Assis, A.J.B. de Melo, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 97 (1995) 41-47.
- [164] C. Poriel, Y. Ferrand, P. Le Maux, J. Rault-Berthelot, G. Simonneaux, *Tetrahedron Letters* 44 (2003) 1759-1761.
- [165] S. Nakagaki, G.S. Machado, M. Halma, A.A. dos Santos Marangon, K.A.D. de Freitas Castro, N. Mattoso, F. Wypych, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 110-117.
- [166] M.J. Nappa, R.J. McKinney, *Inorganic Chemistry* 27 (1988) 3740-3745.
- [167] S. Spange, A. Reuter, E. Vilsmeier, *Colloid Polym Sci* 274 (1996) 59-69.
- [168] B.R.S. Lemos, D. CarvalhoDa-Silva, D.Z. Mussi, L.d.S. Santos, M.M.d. Silva, M.E.M.D.d. Carvalho, J.S. Rebouças, Y.M. Idemori, *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 111-116.
- [169] A.M. Machado, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *Journal of Colloid and Interface Science* 254 (2002) 158-164.
- [170] P. Battioni, J.-P. Lallier, L. Barloy, D. Mansuy, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1989) 1149-1151.
- [171] R. Krishnan, S. Vancheesan, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 157 (2000) 15-24.
- [172] J.R.L. Smith, P.R. Sleath, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1982) 1009-1015.
- [173] J.T. Groves, T.E. Nemo, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 5786-5791.
- [174] M.J. Gunter, P. Turner, *Journal of Molecular Catalysis* 66 (1991) 121-141.
- [175] M.J. Gunter, P. Turner, *Coordination Chemistry Reviews* 108 (1991) 115-161.
- [176] M. das Dores Assis, J. R. Lindsay Smith, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1998) 2221-2226.
- [177] J.R.L. Smith, D.N. Mortimer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1985) 410-411.
- [178] J. Kaizer, E.J. Klinker, N.Y. Oh, J.-U. Rohde, W.J. Song, A. Stubna, J. Kim, E. Münck, W. Nam, L. Que, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2003) 472-473.
- [179] D. Mansuy, J.F. Bartoli, M. Momenteau, *Tetrahedron Letters* 23 (1982) 2781-2784.
- [180] M.A. Martinez-Lorente, P. Battioni, W. Kleemiss, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113 (1996) 343-353.
- [181] K.A.D.F. Castro, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, 2013.
- [182] J.F. Bartoli, O. Brigaud, P. Battioni, D. Mansuy, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 0 (1991) 440-442.
- [183] P. Gregory, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 18 (2009) 1-66.

- [184] J. Gao, J. Yu, Y. Li, X. He, L. Bo, L. Pu, W. Yang, Q. Lu, Z. Yang, *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006) 431-436.
- [185] Z. Diao, M. Li, F. Zeng, L. Song, R. Qiu, *Journal of Hazardous Materials* 260 (2013) 585-592.
- [186] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, *Dyes and Pigments* 70 (2006) 54-59.
- [187] Y. Ju, S. Yang, Y. Ding, C. Sun, C. Gu, Z. He, C. Qin, H. He, B. Xu, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 123-132.
- [188] M. Cheng, W. Ma, J. Li, Y. Huang, J. Zhao, Y.X. Wen, Y. Xu, *Environmental Science & Technology* 38 (2004) 1569-1575.
- [189] M. Catanho, G.R.P. Malpass, A.J. Motheo, *Química Nova* 29 (2006) 983-989.
- [190] S. Rahhal, H.W. Richter, *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988) 3126-3133.
- [191] C.R.L. Souza, P. Peralta-Zamora, *Química Nova* 28 (2005) 226-228.
- [192] J.J. Dannacher, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 251 (2006) 159-176.
- [193] R.F.P. Nogueira, A.G. Trovó, M.R.A.d. Silva, R.D. Villa, *Química Nova* 30 (2007) 400-408.
- [194] H. Aliyan, R. Fazaeli, R. Jalilian, *Applied Surface Science* 276 (2013) 147-153.
- [195] B.W. Tyre, R.J. Watts, G.C. Miller, *Journal of Environmental Quality* 20 (1991) 832-838.
- [196] C.C. Chen, C.S. Lu, H.J. Fan, W.H. Chung, J.L. Jan, H.D. Lin, W.Y. Lin, *Desalination* 219 (2008) 89-100.
- [197] M. Häger, K. Holmberg, A.M.d.A. Rocha Gonsalves, A.C. Serra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 183–185 (2001) 247-257.
- [198] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77 (2003) 65-82.
- [199] N.A. Stephenson, A.T. Bell, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 272 (2007) 108-117.
- [200] A.M. Buckley, M. Greenblatt, *Journal of Chemical Education* 71 (1994) 599-602.
- [201] O.J. de Lima, D.P. de Aguirre, D.C. de Oliveira, M.A. da Silva, C. Mello, C.A.P. Leite, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001) 2476-2481.
- [202] J. Livage, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 2 (1997) 132-138.
- [203] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: The Physics and chemistry of sol-gel process* London (1990).
- [204] L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Reviews* 90 (1990) 33-72.
- [205] V. Lafond, P.H. Mutin, A. Vioux, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 182–183 (2002) 81-88.

- [206] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P.H. Mutin, A. Vioux, *Journal of Non-Crystalline Solids* 146 (1992) 301-303.
- [207] G. Cerveau, R.J.P. Corriu, E. Framery, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 3373-3388.
- [208] L. Bourget, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P.H. Mutin, A. Vioux, *Journal of Non-Crystalline Solids* 242 (1998) 81-91.
- [209] M. Niederberger, *Accounts of Chemical Research* 40 (2007) 793-800.
- [210] R.J. Davis, Z. Liu, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 2311-2324.
- [211] G.P. Ricci, Z.N. Rocha, S. Nakagaki, K.A.D.F. Castro, A.E.M. Crotti, P.S. Calefi, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, *Applied Catalysis A: General* 389 (2010) 147-154.
- [212] C.H. Su, C.R. Lin, C.H. Hung, C.Y. Chang, L. Stobinski, *Surface and Coatings Technology* 200 (2006) 3211-3214.
- [213] A. Vioux, *Chemistry of Materials* 9 (1997) 2292-2299.
- [214] C.M.C.P. Manso, C.R. Neri, E.A. Vidoto, H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, L.S. Iwamoto, Y. Iamamoto, O.R. Nascimento, O.A. Serra, *Journal of Inorganic Biochemistry* 73 (1999) 85-92.
- [215] J. Stanek, K. Dziedzic-Kocurek, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 999-1003.
- [216] P. Ochsenbein, K. Ayougou, D. Mandon, J. Fischer, R. Weiss, R.N. Austin, K. Jayaraj, A. Gold, J. Terner, J. Fajer, *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (1994) 348-350.
- [217] I. Spasojevic, I. Batinic-Haberle, J.S. Rebouças, Y.M. Idemori, *The Journal of Biological Chemistry* 278 (2003) 6831-6837.
- [218] F. D'Souza, A. Villard, E. Van Caemelbecke, M. Franzen, T. Boschi, P. Tagliatesta, K.M. Kadish, *Inorganic Chemistry* 32 (1993) 4042-4048.
- [219] T. Takeuchi, H.B. Gray, W.A. Goddard, *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994) 9730-9732.
- [220] L. Jaquinod, R.G. Khoury, K.M. Shea, K.M. Smith, *Tetrahedron* 55 (1999) 13151-13158.
- [221] T. Wijesekera, A. Matsumoto, D. Dolphin, D. Lexa, *Angewandte Chemie International Edition in English* 29 (1990) 1028-1030.
- [222] G.S. Machado, K.A.D.d.F. Castro, O.J. de Lima, E.J. Nassar, K.J. Ciuffi, S. Nakagaki, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 349 (2009) 162-169.
- [223] H. Tanaka, T. Yamada, S. Sugiyama, H. Shiratori, R. Hino, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 812-815.

- [224] S.L. Dexheimer, J.W. Gohdes, M.K. Chan, K.S. Hagen, W.H. Armstrong, M.P. Klein, *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989) 8923-8925.
- [225] G.R. Friedermann, M. Halma, K.A.D. de Freitas Castro, F.L. Benedito, F.G. Doro, S.M. Drechsel, A.S. Mangrich, M.d.D. Assis, S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 172-181.
- [226] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard, *Handbook of Porphyrin Science: NMR and EPR techniques*, World Scientific, Singapore, (2010).
- [227] M.T. Caudle, C.K. Mobley, L.M. Bafaro, R. LoBrutto, G.T. Yee, T.L. Groy, *Inorganic Chemistry* 43 (2003) 506-514.
- [228] E.P. Talsi, K.P. Bryliakov, *Mendeleev Communications* 14 (2004) 111-112.
- [229] K.A. Campbell, M.R. Lashley, J.K. Wyatt, M.H. Nantz, R.D. Britt, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 5710-5719.
- [230] G.W. Brudvig, *Advanced EPR, Applications in Biology and Biochemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, (1989) 839-863.
- [231] T.A. Stich, S. Lahiri, G. Yeagle, M. Dicus, M. Brynda, A. Gunn, C. Aznar, V.J. DeRose, R.D. Britt, *Applied Magnetic Resonance* 31 (2007) 321-341.
- [232] B.F. Bellew, C.J. Halkides, G.J. Gerfen, R.G. Griffin, D.J. Singel, *Biochemistry* 35 (1996) 12186-12193.
- [233] J. Feuerstein, H.R. Kalbitzer, J. John, R.S. Goody, A. Wittinghofer, *European Journal of Biochemistry* 162 (1987) 49-55.
- [234] A.R. Coffino, J. Peisach, *Journal of Magnetic Resonance, Series B* 111 (1996) 127-134.
- [235] K.M. Kadish, S. Kelly, *Inorganic Chemistry* 18 (1979) 2968-2971.
- [236] T.G. Traylor, A.R. Miksztal, *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989) 7443-7448.
- [237] K. Ozette, P. Battioni, P. Leduc, J.F. Bartoli, D. Mansuy, *Inorganica Chimica Acta* 272 (1998) 4-6.
- [238] J. Krzystek, A. Ozarowski, J. Telser, *Coordination Chemistry Reviews* 250 (2006) 2308-2324.
- [239] R. Cammack, C.E. Cooper, *Methods in Enzymology*, Academic Press, (1993).
- [240] R.J. Cheng, P.Y. Chen, P.R. Gau, C.C. Chen, S.M. Peng, *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997) 2563-2569.
- [241] M. Halma, F. Wypych, S.M. Drechsel, S. Nakagaki, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 06 (2002) 502-513.
- [242] L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Tournoux, J.B. Valim, W. Jones, *New Journal of Chemistry* 16 (1992) 71-80.

- [243] W. Song, Y. Ryu, R. Song, W. Nam, *Journal of Biological Inorganic Chemistry* 10 (2005) 294-304.
- [244] K.J. Ciuffi, O.J. de Lima, H.C. Sacco, E.J. Nassar, *Journal of Non-Crystalline Solids* 304 (2002) 126-133.
- [245] H.C. Sacco, K.J. Ciuffi, J.C. Biazotto, C. Mello, D.C. de Oliveira, E.A. Vidoto, O.R. Nascimento, O.A. Serra, Y. Iamamoto, *Journal of Non-Crystalline Solids* 284 (2001) 174-182.
- [246] K.M. Kadish, E.V. Caemelbecke, G. Royal, *The Porphyrin Handbook*, (2003).
- [247] J.A. Smegal, B.C. Schardt, C.L. Hill, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 3510-3515.
- [248] D.R. Leanord, J.R.L. Smith, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions* 2 (1991) 25-30.
- [249] L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Pitfard, M. Tournoux, J. B. Valim, W. Jones, *Materials Science Forum* 91 (1992) 838-838.
- [250] P. Bhyrappa, V. Krishnan, *Inorganic Chemistry* 30 (1991) 239-245.
- [251] A. Ghosh, I. Halvorsen, H.J. Nilsen, E. Steene, T. Wondimagegn, R. Lie, E. van Caemelbecke, N. Guo, Z. Ou, K.M. Kadish, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 8120-8124.
- [252] G. Hariprasad, S. Dahal, B.G. Maiya, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 0 (1996) 3429-3436.
- [253] A.M.O. Brett, C.M.A. Brett, *Eletroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*, Oxford University Press, New York, (1996).
- [254] D.A.Skoog, F.J.Holler, T.A.Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, Porto Alegre, (2002).
- [255] D.A.Skoog, D.M.West, F.J.Holler, S.R.Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Thomson Brooks/Cole, Belmont, (2004).
- [256] D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen, M.J. Kelly, *Journal of Chemical Education* 60 (1983) 290.
- [257] C.J.P. Monteiro, *Design, Síntese e estudos fotofísicos de novos corantes para células solares*, Coimbra, 2012.
- [258] H.E. Toma, K. Araki, *Current Organic Chemistry* 6 (2002) 21-34.
- [259] K.M.Kadish, X. Mu, *Pure and Applied Chemistry* 62 (1990) 1051-1054.
- [260] T.Kuwana, N. Winograd, A.J. Bard, *Spectroelectrochemistry at optically transparent electrodes I: electrodes under semi-infinite diffusion conditions.*, Ed. Marcel Dekker Inc, New York, (1974).
- [261] F. De Angelis, N. Jin, R. Car, J.T. Groves, *Inorganic Chemistry* 45 (2006) 4268-4276.

- [262] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, New York, (1998).
- [263] C. Paliteiro, A. Sobral, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2445-2451.
- [264] C. Inisan, J.Y. Saillard, R. Guillard, A. Tabard, Y. Le Mest, *New Journal of Chemistry* 22 (1998) 823-830.
- [265] M.A. Phillippi, E.T. Shimomura, H.M. Goff, *Inorganic Chemistry* 20 (1981) 1322-1325.
- [266] K.M. Kadish, G. Larson, *Bioinorganic Chemistry* 7 (1977) 95-105.
- [267] A. Stone, E.B. Fleischer, *Journal of the American Chemical Society* 90 (1968) 2735-2748.
- [268] T. Chaudhuri, D. Goswami, M. Banerjee, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 79 (2011) 131-136.
- [269] B.P. Neri, G.S. Wilson, *Analytical Chemistry* 45 (1973) 442-445.
- [270] L.J. Boucher, H.K. Garber, *Inorganic Chemistry* 9 (1970) 2644-2649.
- [271] R.D. Arasasingham, T.C. Bruice, *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 1422-1427.
- [272] S.L. Kelly, K.M. Kadish, *Inorganic Chemistry* 21 (1982) 3631-3639.
- [273] M. Zerner, M. Gouterman, *Inorganic Chemistry* 5 (1966) 1699-1706.
- [274] L.J. Boucher, *Coordination Chemistry Reviews* 7 (1972) 289-329.
- [275] L. Ruhlmann, A. Nakamura, J.G. Vos, J.H. Fuhrhop, *Inorganic Chemistry* 37 (1998) 6052-6059.
- [276] X.H. Mu, F.A. Schultz, *Inorganic Chemistry* 31 (1992) 3351-3357.
- [277] M.J. Camenzind, F.J. Hollander, C.L. Hill, *Inorganic Chemistry* 21 (1982) 4301-4308.
- [278] R.J. Balahura, R.A. Kirby, *Inorganic Chemistry* 33 (1994) 1021-1025.
- [279] T.S. Calderwood, T.C. Bruice, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 8272-8273.
- [280] M.A. Phillippi, H.M. Goff, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 6026-6034.
- [281] K.M. Kadish, M.M. Morrison, L.A. Constant, L. Dickens, D.G. Davis, *Journal of the American Chemical Society* 98 (1976) 8387-8390.
- [282] M.A.Schiavon, L.S.Iwamoto, A.G.Ferreira, Y. Iamamoto, M.V.B.Zanoni, M. D.Assis, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 11 (2000) 458-466.
- [283] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects* 338 (1974) 151-163.
- [284] P.W. Crawford, M.D. Ryan, *Inorganica Chimica Acta* 328 (2002) 13-22.
- [285] K.M. Kadish, G. Larson, D. Lexa, M. Momenteau, *Journal of the American Chemical Society* 97 (1975) 282-288.

- [286] A. Reed Christopher, *Electrochemical and Spectrochemical Studies of Biological Redox Components*, American Chemical Society (1982) 15.

ANEXOS

ANEXO 1

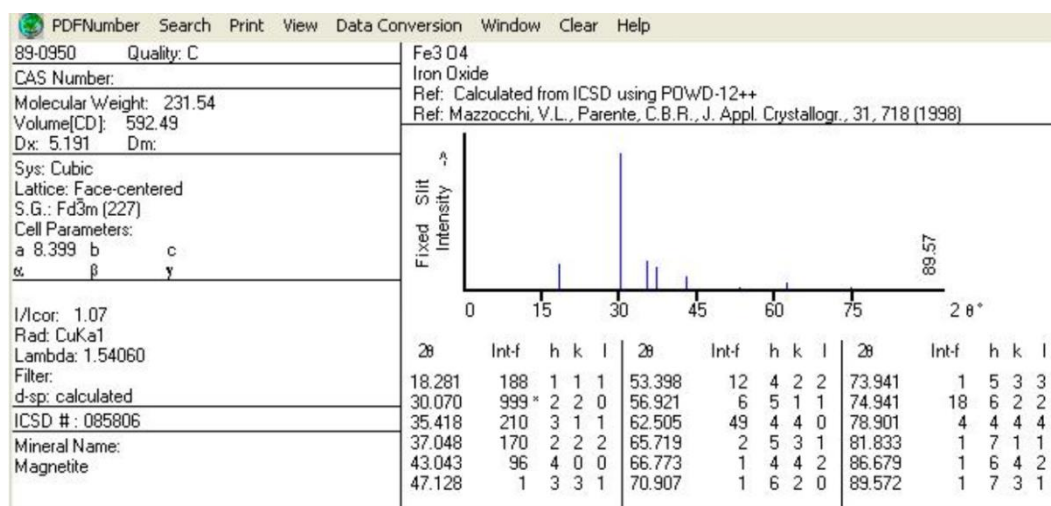


Figura A1: JCPDS, card 89-0950 (magnetita - Fe₃O₄).